

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)

## (12)公開特許公報(A)

(11)【公開番号】特開平10-168165  
(43)【公開日】平成10年(1998)6月23日

(51) 【国際特許分類第6版】

C08G 59/68  
B29C 67/00  
C08G 65/18  
G03F 7/038 503

【F I】

C08G 59/68  
B29C 67/00  
C08G 65/18  
G03F 7/038 503

【審査請求】未請求【請求項の数】1【出願形態】FD【全頁数】19

(21)【出願番号】特願平8-352893

(22)【出願日】平成8年(1996)12月13日

(71)【出願人】

【識別番号】000004178

【氏名又は名称】ジェイエスアール株式会社

【住所又は居所】東京都中央区築地2丁目11番24号

(71)【出願人】

【識別番号】592109732

【氏名又は名称】日本特殊コーティング株式会社

【住所又は居所】東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)【発明者】

【氏名】山村 哲也

【住所又は居所】東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】渡辺 毅

【住所又は居所】東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】竹内 章

【住所又は居所】東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム

株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】宇加地 孝志

【住所又は居所】東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(74)【代理人】

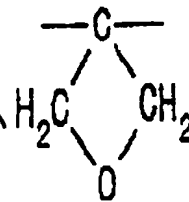
【弁理士】

【氏名又は名称】岩見谷 周志

(54)【発明の名称】光学的立体造形用光硬化性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】光照射によって速やかに硬化し、そのため造形が短時間で終了し、得られる硬化物が高い靱性を有し、かつ、硬化収縮が小さい高いため寸法精度の高い立体形状物を得ることができる、光学的立体造形に適した光硬化性樹脂組成物を提供すること。



【解決手段】(A)オキセタン環を有する化合物、(B)エポキシ基含有化合物、および(C)カチオン性光重合開始剤を含有する光学的立体造形用光硬化性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)オキセタン環を有する化合物、(B)エポキシ基含有化合物、および(C)カチオン性光重合開始剤を含有する光学的立体造形用光硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光学的立体造形用光硬化性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、光硬化性の液状物質に選択的に光照射して硬化樹脂層を形成する工程を繰り返すことにより、当該硬化樹脂層が一体的に積層されてなる立体形状物を形成する光学的立体造形法が提案されている(特開昭60-247515号公報、米国特許明細書第4, 575, 330号(特開昭62-35966号公報)、特開昭62-101408号公報、特開平5-24119号公報参照)。

【0003】この光学的立体造形法の代表的な例を説明すると、容器内に收容された光硬化性の液状物質(光硬化性樹脂組成物)の液面に、紫外線レーザなどの光を選択的に照射することにより、所定のパターンを有する硬化樹脂層を形成する。次いで、この硬化樹脂層の上に、一層分の光硬化性樹脂組成物を供給し、その液面に選択的に光を照射す

ることにより、先行して形成された硬化樹脂層上にこれと連続するよう新しい硬化樹脂層を一体的に積層形成する。そして、光が照射されるパターンを変化させながら、あるいは変化させずに、上記の工程を所定回数繰り返すことにより、複数の硬化樹脂層が一体的に積層されてなる立体形状物が形成される。この光学的立体造形法は、目的とする立体形状物の形状が複雑なものであっても、容易にしかも短時間で得ることができるために注目されている。

【0004】従来において、光学的立体造形法に使用される光硬化性樹脂組成物としては、下記〔イ〕～〔ハ〕のような樹脂組成物が公知である。〔イ〕ウレタン(メタ)アクリレート、オリゴエステル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、チオールおよびエン化合物、感光性ポリイミドなどのラジカル重合性有機化合物を含有する樹脂組成物(例えば特開平1-204915号公報、特開平2-208305号公報、特開平3-160013号公報参照)。〔ロ〕エポキシ化合物、環状エーテル化合物、環状ラクトン化合物、環状アセタール化合物、環状チオエーテル化合物、スピロオルソエステル化合物、ビニルエーテル化合物などのカチオン重合性有機化合物を含有する樹脂組成物(例えば特開平1-213304号公報参照)。〔ハ〕ラジカル重合性有機化合物とカチオン重合性有機化合物とを含有する樹脂組成物(例えば特開平2-28261号公報、特開平2-75618号公報、特開平6-228413号公報参照)。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、このような立体造形法に使用される光硬化性樹脂組成物には、効率的な光造形を行なう観点から、粘度が低く直ちに平滑な液面を形成することができるとともに、光照射によって迅速に硬化することが要求される。また、当該光硬化性樹脂組成物には、立体形状物を構成する硬化物を膨潤させるものでないこと、光硬化時の硬化収縮に起因する反り、引け、張出部の持ち上がりなどの変形量が小さいことが要求される。

【0006】さらに、光学的立体造形法により得られる立体形状物は、デザインを検討するためのモデル、機能確認のための試作品、型のマスターなどとして用いられるが、特に機能確認の試作品として用いる立体形状物には、設計図に忠実な加工が高い精度で施されていること、使用条件に耐え得る十分な機械的強度、靱性、耐熱性、耐湿性を有していることなどが要求される。

【0007】しかしながら、従来公知の樹脂組成物は上記の要求を十分満足させるものではなく、例えば、上記〔イ〕のウレタン(メタ)アクリレート、オリゴエステル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート等の光ラジカル重合性有機化合物を含有する樹脂組成物を光造形して得られる立体形状物には、硬化収縮に起因する残留ひずみのために、当該立体形状物が経時的に変形(反り、引け、張出部の持ち上がり)するという問題がある。このような経時的変形による問題は、入力CADデータ

の補正などによってある程度解決することができるが、最近における形状の複雑化、微細化、使用環境の多様化に伴い、入力CADデータの補正によっては十分に対処することはできない。

【0008】また、(ロ)のエポキシ化合物を含有する光カチオン重合性有機化合物を含有する樹脂組成物を使用して光造形を行う場合、樹脂液の光硬化速度が光ラジカル重合性樹脂組成物に比較して遅く、造形に要する時間が長いという欠点を有する。さらに、従来公知のエポキシ化合物を含有する光カチオン重合性樹脂組成物を使用して得られる立体形状物は、機能確認の試作品などに要求される靱性を十分に備えていない。

【0009】また、[ハ]の光ラジカル重合性化合物である例えば(メタ)アクリレートモノマーとカチオン重合性化合物であるエポキシ化合物とのハイブリッド型光硬化性樹脂組成物でも十分な光硬化速度を得ることができない。

【0010】本発明は、以上のような従来技術の問題を解決するためになされたものである。

【0011】本発明の目的は、光照射によって速やかに硬化するため造形が短時間で終了し、硬化収縮が小さい上に得られる硬化物が高い靱性を有し、かつ、高い寸法精度を有する光学的立体造形用樹脂組成物を提供することにある。

【0012】

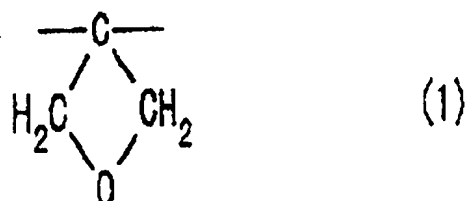
【課題を解決するための手段】本発明の光学的立体造形用光硬化性樹脂組成物は、(A)オキセタン環を有する化合物、(B)エポキシ基含有化合物、および(C)カチオン性光重合開始剤を含有することを特徴とする。

【0013】

【発明の実施の形態】(A) オキセタン環を有する化合物 本発明の光学的立体造形用光硬化性樹脂組成物(以下「樹脂組成物」ともいう)を構成するオキセタン環を有する化合物(A)(以下「(A)成分」ともいう)は、下記式(1)：

【0014】

【化1】



で表されるオキセタン環を1つ以上有する化合物である。該化合物は、カチオン重合性光重合開始剤の存在下で光照射することにより重合反

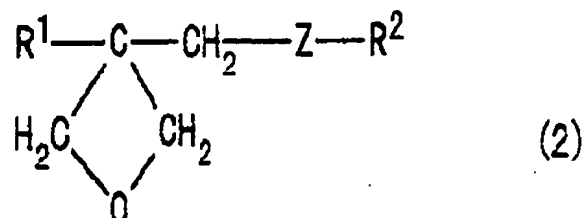
応や架橋反応を起こす。

【0015】このようなオキセタン環を有する化合物(A)としては、オキセタン環を1つ以上有する化合物であれば、種々のものを使用できる。以下に例示する。

【0016】1個のオキセタン環を有する化合物としては、下記一般式(2)で示される化合物等が挙げられる。

【0017】

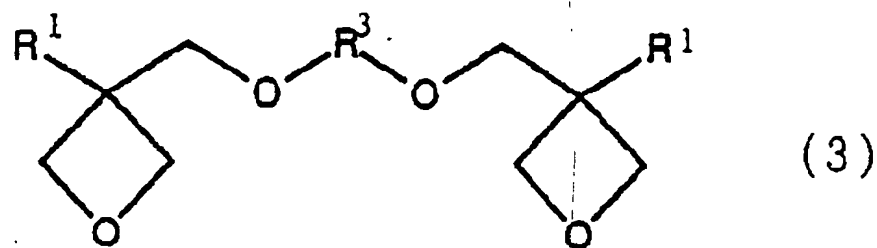
【化2】



一般式(2)において、Zは酸素原子または硫黄原子を示す。R1は水素原子、フッ素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素原子数1～6個のアルキル基、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基等の炭素原子数1～6個のフルオロアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素原子数6～18のアリール基、フリル基またはチエニル基である。R2は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素原子数1～6個のアルキル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-メチルー1-プロペニル基、2-メチルー2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基等の炭素原子数2～6個のアルケニル基；フェニル基、ナフチル基、アントニル基、フェナントリル基等の炭素原子数6～18のアリール基；ベンジル基、フルオロベンジル基、メトキシベンジル基、フェネチル基、スチリル基、シンナミル基、エトキシベンジル基等の置換または非置換の炭素原子数7～18のアラルキル基；フェノキシメチル基、フェノキシエチル基等のアリーロキシアルキルなどのその他の芳香環を有する基；エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ブチルカルボニル基等の炭素原子数2～6個のアルキルカルボニル基；エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等の炭素原子数2～6個のアルコキシカルボニル基；エチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、ペンチルカルバモイル基等の炭素原子数2～6個のN-アルキルカルバモイル基等である。

【0018】2個のオキセタン環を有する化合物としては、下記一般式(3)で示される化合物等が挙げられる。

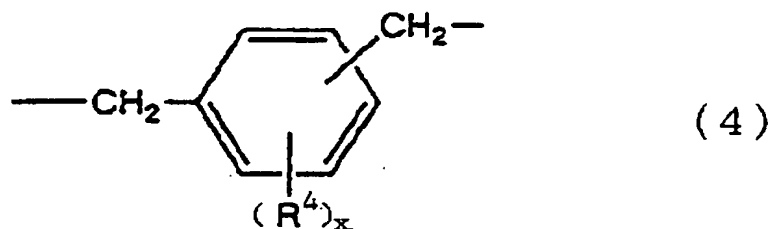
【化3】



【0019】一般式(3)において、R1は、前記一般式(2)における定義の通りである。R3は、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等の線状或いは分枝状の、通常炭素原子数1～20のアルキレン基、ポリ(エチレンオキシ)基、ポリ(プロピレンオキシ)基等の線状或いは分枝状の、通常炭素原子数1～120のポリ(アルキレンオキシ)基、プロペニレン基、メチルプロペニレン基、ブテニレン基等の線状或いは分枝状の不飽和炭化水素基、カルボニル基、カルボニル基を含むアルキレン基、分子鎖の途中にカルボキシル基を含むアルキレン基、分子鎖の途中にカルバモイル基を含むアルキレン基等である。また、R3は、下記一般式(4)、(5)および(6)で示される基から選択される多価の基でもよい。

【0020】

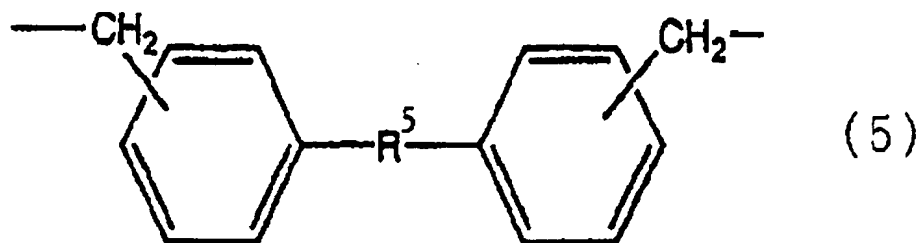
【化4】



一般式(4)において、R4は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素原子数1～4個のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素原子数1～4個のアルコキシ基、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、低級アルキルカルボキシル基、カルボキシル基、またはカルバモイル基であり、xは1～4の整数である。

【0021】

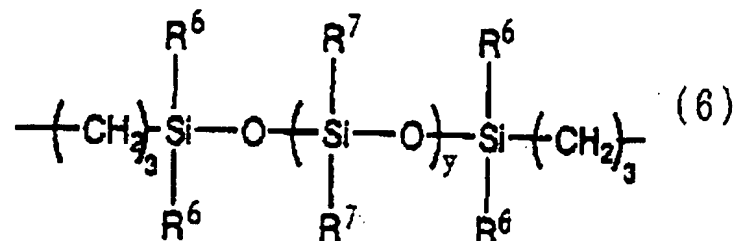
【化5】



一般式(5)において、R5は、酸素原子、硫黄原子、メチレン基、—NH—、—SO—、—SO<sub>2</sub>—、—C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—または—C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—である。

【0022】

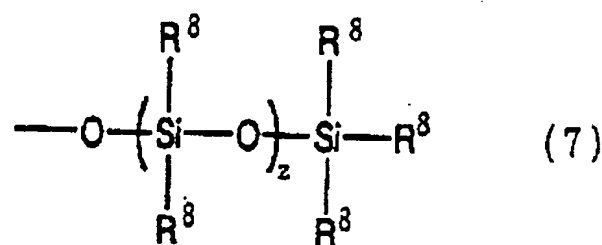
【化6】



一般式(6)において、R6は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素原子数1～4個のアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素原子数6～18のアリール基である。yは、0～200の整数である。R7はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素原子数1～4個のアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素原子数6～18のアリール基である。R7は、下記一般式(7)で示される基でもよい。

【0023】

【化7】

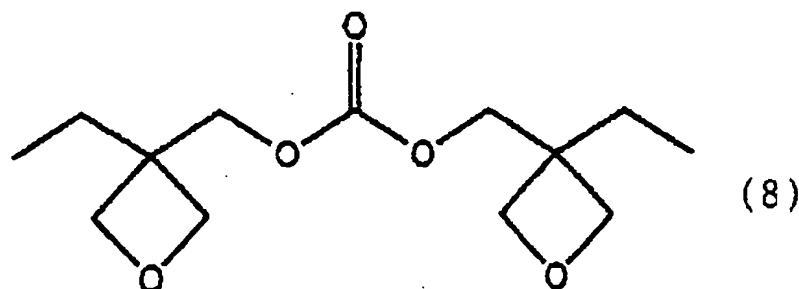


一般式(7)において、R8は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素原子数1～4個のアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素原子数6～18のアリール基である。zは、0～100の整数である。

【0024】2個のオキセタン環を有する化合物の具体例としては、下記式(8)、(9)および(10)で示される化合物等が挙げられる。

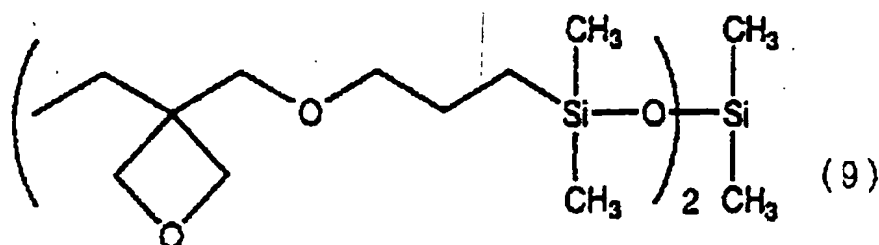
【0025】

【化8】

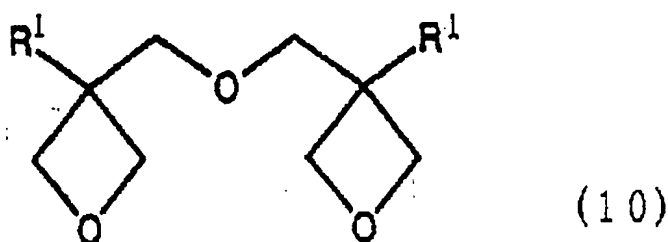




【化9】

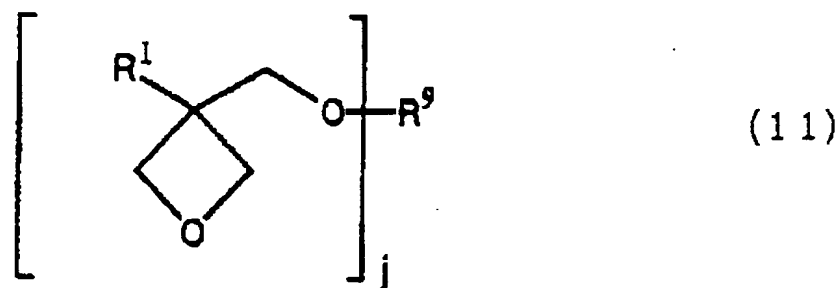


【化10】



式(10)において、R1は、前記一般式(2)における定義の通りである。  
 【0026】3個以上のオキセタン環を有する化合物としては、下記一般式(11)で示される化合物等が挙げられる。

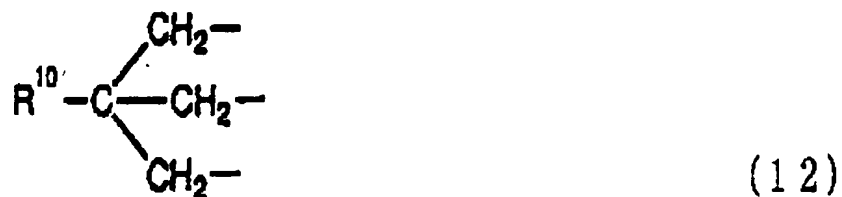
【化11】



一般式(11)において、R1は、前記一般式(2)における定義の通りである。R9は、3～10価の有機基を示し、例えば下記式(12)～(14)で示される基等の炭素原子数1～30の分枝状または線状のアルキレン基、下記式(15)で示される基等の分枝状ポリ(アルキレンオキシ)基または下記式(16)または式(17)で示される線状または分枝状ポリシロキサン含有基等が挙げられる。jは、R9の価数に等しい3～10の整数を示す。

【0027】

【化12】



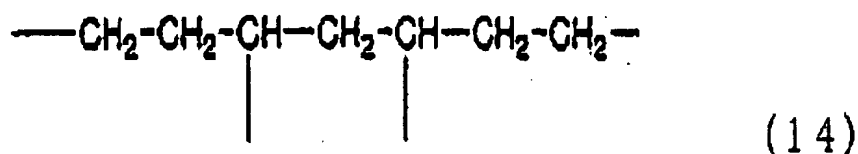
式(12)において、R<sup>10</sup>はメチル基、エチル基、プロピル基等の炭素原子数1～6個のアルキル基である。]

【0028】

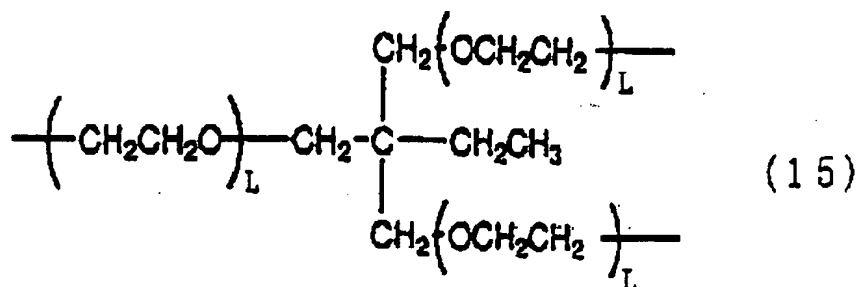
【化13】



【化14】



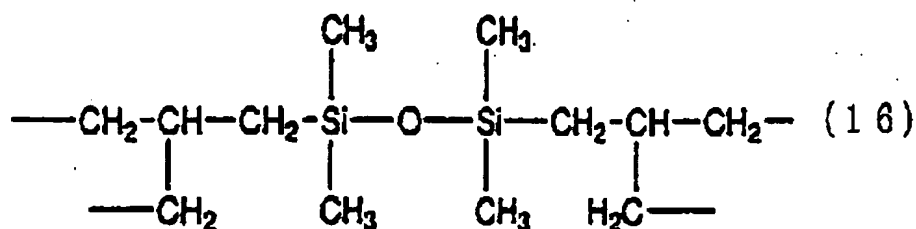
【化15】



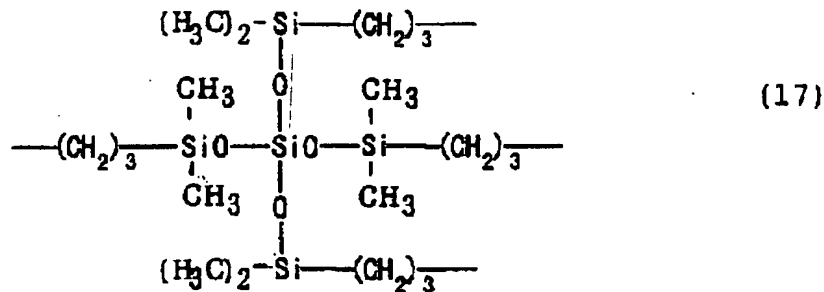
〔式(15)において、Lは同一または異なり、1～10の整数である。〕

【0029】

【化16】



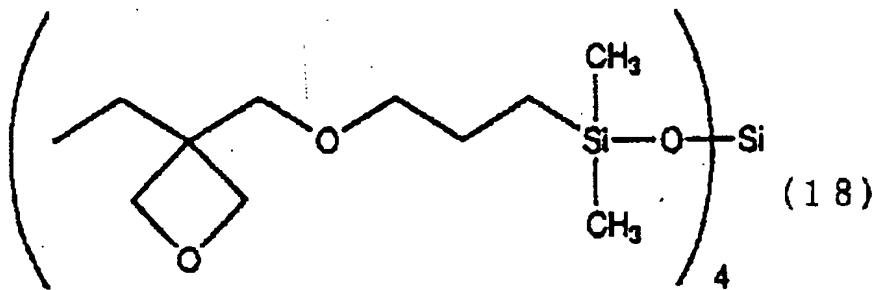
【化17】



3個以上のオキセタン環を有する化合物の具体例としては、下記式(18)で示される化合物等が挙げられる。

【0030】

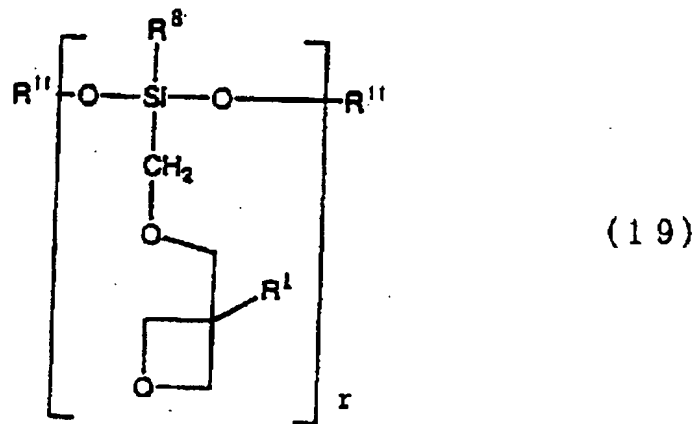
## 【化18】



次の一般式(19)で表される化合物は1～10個のオキセタン環を有し得る。

【0031】

【化19】



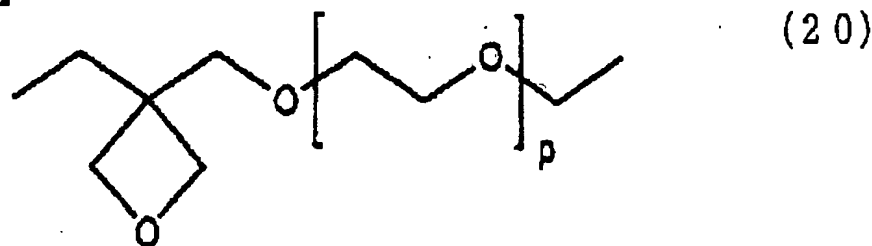
式(19)において、R1は一般式(2)における定義の通りであり、R8は式(7)における定義の通りである。R11はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素原子数1~4のアルキル基またはトリアルキルシリル基(ここで、アルキル基は同一または異なり、例えばトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリブチルシリル基等の炭素原子数3~12のものである)であり、rは1~10の整数を示

す。

【0032】さらに、オキセタン環を有する化合物(A)としては、上述の例以外にも、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算の数平均分子量1000～5000程度の高分子量を有する化合物も挙げられる。このような例として、以下の式(20)、(21)、(22)で表される化合物が挙げられる。

【0033】

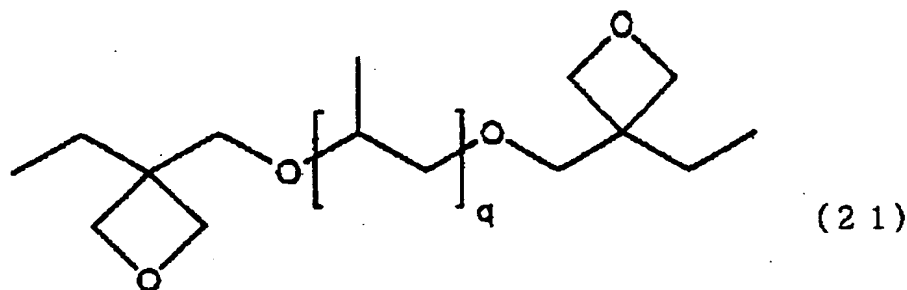
【化20】



(ここで、pは20～200の整数である。)

【0034】

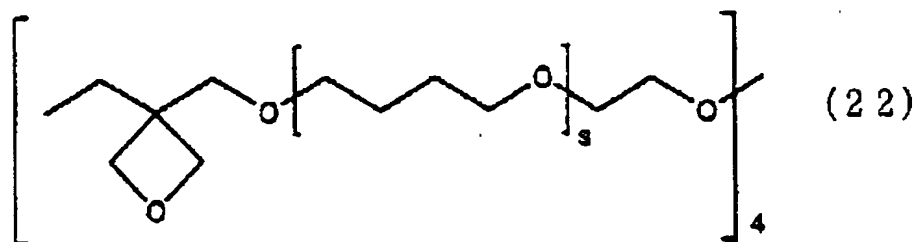
【化21】



(ここで、qは15～100の整数である。)

【0035】

【化22】



(ここで、sは20～200の整数である。)以上説明したオキセタン環を有する化合物(A)の具体例は次の通りである。〈オキセタン環を1個有する化合物〉3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-(メタ)アリルオキシメチル-3-エチルオキセタン、(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチルベンゼン、4-フルオロ-[1-(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、4-メトキシ-[1-(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、[1-(3-エチル-3-オ

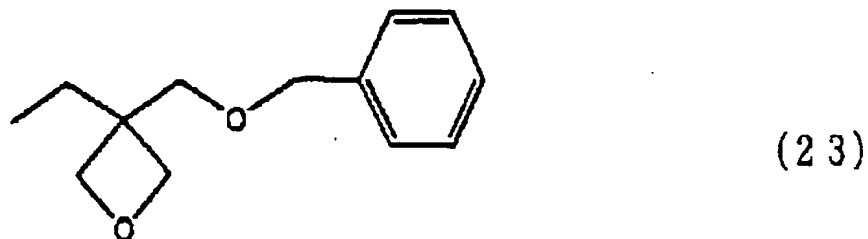
キセタニルメトキシ)エチル]フェニルエーテル、イソブトキシメチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、イソボルニルオキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、イソボルニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-エチルヘキシル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、エチルジエチレングリコール(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンタジエン(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンテニルオキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンテニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、テトラヒドロフルフリル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、テトラブロモフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-テトラブロモフェノキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリブロモフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-トリブロモフェノキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-ヒドロキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-ヒドロキシプロピル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ブトキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ペンタクロロフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ペンタブロモフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ボルニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル等。〈オキセタン環を2個以上有する化合物の例〉3, 7-ビス(3-オキセタニル)-5-オキサノナン、3, 3'-(1, 3-(2-メチレニル)プロパンジイルビス(オキシメチレン))ビス-(3-エチルオキセタン)、1, 4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、1, 2-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]エタン、1, 3-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]プロパン、エチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンテニルビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、テトラエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリシクロデカンジイルジメチレン(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリメチロールプロパントリス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、1, 4-ビス(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ブタン、1, 6-ビス(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ヘキサン、ペンタエリスリトールトリス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ペンタエリスリトールテトラキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ポリエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトールペンタキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトールテトラキス(3-エチル-3-オキセタニル

メチル)エーテル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジトリメチロールプロパンテトラキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、EO変性ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、PO変性ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、EO変性水添ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、PO変性水添ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、EO変性ビスフェノールF(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテルなど。を例示することができ、これらは1種単独あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

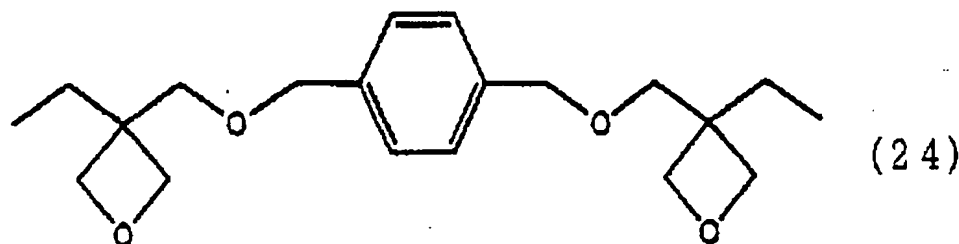
【0036】これらの中でも、本発明の樹脂組成物の(A)成分として特に好適に使用できるオキセタン環を有する化合物としては、例えば、下記の式(23)で示される(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチルベンゼン、式(24)で示される1,4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、式(25)で示される1,2-ビス(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)エタン、式(26)で示されるトリメチロールプロパントリス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、および前記一般式(19)で表される化合物が挙げられる。

【0037】

【化23】

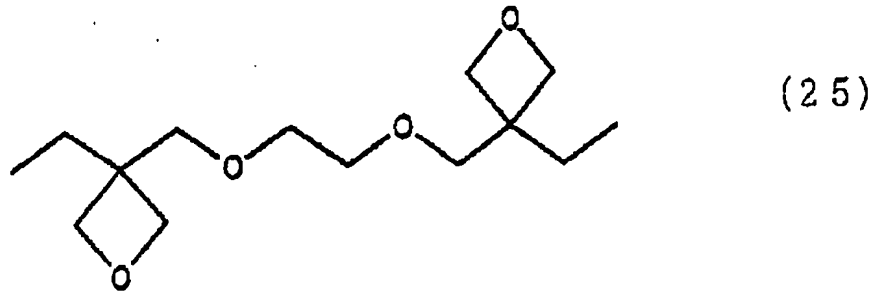


【化24】

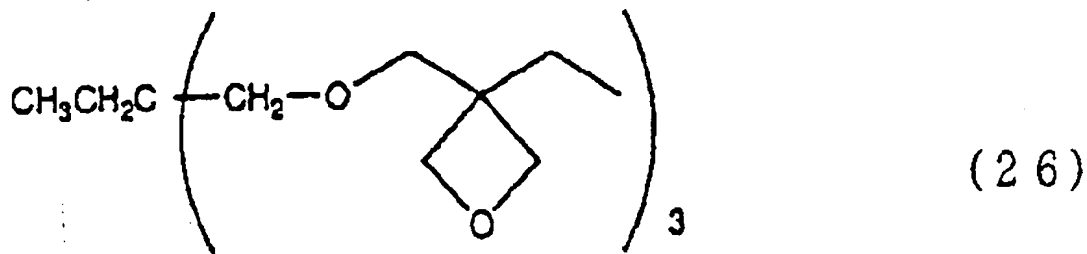


【0038】

【化25】



## 【化26】



これらのオキセタン環を有する化合物は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0039】本発明の樹脂組成物における(A)成分の含有割合は、通常30～97重量%とされ、好ましくは40～96重量%、特に好ましくは50～95重量%とされる。(A)成分の含有割合が過小である場合には、得られる樹脂組成物のカチオン重合反応速度(硬化速度)が小さくなり造形に長時間を要したり、解像度が低下したりする傾向がある。(A)成分の含有割合が過大である場合は、硬化物の靱性が低下したり、カチオン重合反応速度(硬化速度)が低下する傾向にある。(B)エポキシ基含有化合物 本発明の樹脂組成物を構成するエポキシ基含有化合物(B)(以下「(B)成分」ともいう)は、エポキシ基を有し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算の数平均分子量が、得られる樹脂組成物の粘度、造形に要する時間および得られる硬化物の靱性がより良好となる点で、1000以上2万以下であることが好ましく、より好ましくは1500以上1万以下であり、さらに好ましくは2000以上5000以下である。

【0040】エポキシ基含有化合物(B)としては、例えば、(1)エチレン性不飽和結合基を有する対応化合物の炭素-炭素二重結合を過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化する方法により得られるエポキシ変性化合物；(2)分子内にエポキシ基を含有するラジカル重合性モノマーを重合して得られるエポキシ基含有重合体；(3)水酸基等の官能基を有する化合物をエピクロロヒドリンと反応させる方法等のそれ自体公知の製造方法により得られるエポキシ基含有化合物等が挙げられる。

【0041】エポキシ基含有化合物(B)として好ましいとされる、前述したポリスチレン換算の数平均分子量が1000以上2万以下であるものを得るには、上記の製法(1)の製法の場合には、原料であるエチレン性不飽和結合基を有する化合物としてポリスチレン換算の数平均分子量が1000以上2万未満のものを使用すればよく、製法(2)の場合には、所望の重合度のポリマーが得られるように公知の方法で調整すればよい。また、製法(3)の場合には、原料である水酸基等の官能基を有する化合物としてポリスチレン換算の数平均分子量が1000以上2万未満のものを使用すればよい。

【0042】上記(1)のエポキシ変性化合物としては、共役ジエン系モノマーの重合体、共役ジエン系モノマーとエチレン性不飽和結合基を有する化合物との共重合体、ジエン系モノマーとエチレン性不飽和結合性基を有する化合物との共重合体、天然ゴム等の(共)重合体をエポキシ化した化合物が挙げられる。例えばブタジエンモノマー、イソプレンモノマー等の共役ジエン系モノマーの重合体をエポキシ化した化合物；共役ジエン系モノマーとエチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレン、スチレン等のエチレン性不飽和結合基を有する化合物との共重合体をエポキシ化した化合物；エチレン性不飽和結合基を有する化合物と、例えばジシクロペンタジエン等のジエン系モノマーとの共重合体をエポキシ化した化合物；天然ゴム等の分子内に有する二重結合をエポキシ化した化合物等が挙げられる。市販品としては、例えばエポキシ化ポリブタジエンとしては、Poly bd R-45 EPI(以上、出光石油化学(株))、R-15EPI、R-45EPI(以上、ナガセ化成工業(株))、エポリードPB3600、PB4700(以上、ダイセル化学工業(株))等の商品名のものが挙げられる。ブタジエン-スチレン共重合体のエポキシ変性化合物としては、エポフレンド ESBS AT014、AT015、AT000(以上、ダイセル化学工業(株))等の商品名で入手することができるものが挙げられる。

【0043】上記(2)のエポキシ基含有重合体としては、例えばグリシジル(メタ)アクリレート、ビニルシクロヘキセンオキサイド、4-ビニルエポキシシクロヘキサン、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート等の単独重合体あるいは他のビニル系モノマーとの共重合体が挙げられ、これらはポリスチレン換算の数平均分子量が1000以上2万以下の範囲にあるものである。

【0044】上記(3)の水酸基等の官能基を有する化合物とエピクロロヒドリンとの反応により得られるエポキシ基含有化合物としては、例えば両末端水酸基含有ポリブタジエンとエピクロロヒドリンとの反応により得られる化合物等が挙げられる。市販品としては、例えば、Poly bd R-45 EPT(以上、出光石油化学(株))、R-15EPT、R-45EPT(以上、ナガセ化成工業(株))等の商品名で入手することができるものが挙げ



られ、これらはポリスチレン換算の数平均分子量が1000以上2万以下の範囲にあるものである。

【0045】以上例示したエポキシ基含有化合物の中でも、(B)成分として特に好ましい具体例としては、Poly bd R-45 EPI、R-15EPI、R-45EPI、エポリードPB3600、PB4700が挙げられる。上記のエポキシ基含有化合物は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせで(B)成分を構成することができる。

【0046】本発明の樹脂組成物における(B)成分の含有割合は、通常3～50重量%とされ、好ましくは4～40重量%とされ、さらに好ましくは5～30重量%とされる。(B)成分の含有割合が過小である場合には、得られる樹脂組成物のカチオン重合反応速度(硬化速度)が小さくなり造形に長時間を要したり、解像度が低下したり、硬化物の靱性が低下する傾向がある。(B)成分の含有割合が過大である場合は、樹脂組成物の粘度が増大し、造形に長時間を要する傾向にある。(C)カチオン性光重合開始剤 本発明の樹脂組成物を構成するカチオン性光重合開始剤(C)(以下「(C)成分」ともいう)は、光などのエネルギー線を受けることによって、前記(A)、(B)成分のカチオン重合を開始させる化合物である。

【0047】カチオン性光重合開始剤(C)の好ましい例として、下記一般式(27)で表される構造を有するオニウム塩を挙げることができる。このオニウム塩は、光を受けることによりルイス酸を放出する化合物である。 $[R_{12}a R_{13}b R_{14}c R_{15}d W]^{+m} [MX_{n+m}]^{-m}$  (27) [式中、カチオンはオニウムイオンであり、WはS、Se、Te、P、As、Sb、Bi、O、I、Br、ClまたはN≡Nであり、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>およびR<sub>15</sub>は同一または異なる有機基であり、a、b、cおよびdはそれぞれ0～3の整数であって、(a+b+c+d)はWの価数に等しい。Mは、ハロゲン化物錯体 $[MX_{n+m}]$ の中心原子を構成する金属またはメタロイドであり、例えばB、P、As、Sb、Fe、Sn、Bi、Al、Ca、In、Ti、Zn、Sc、V、Cr、Mn、Coなどである。Xは例えばF、Cl、Br等のハロゲン原子であり、mはハロゲン化物錯体イオンの正味の電荷であり、nはMの原子価である。]一般式(27)においてオニウムイオンの具体例としては、ジフェニルヨードニウム、4-メトキシジフェニルヨードニウム、ビス(4-メチルフェニル)ヨードニウム、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウム、トリフェニルスルホニウム、ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホニウム、ビス[4-(ジフェニルスルフォニオ)-フェニル]スルフィド、ビス[4-(ジ(4-(2-ヒドロキシエチル)フェニル)スルホニオ)-フェニル]スルフィド、η<sup>5</sup>-2, 4-(シクロペンタジェニル)[1, 2, 3, 4, 5, 6-η)-(メチルエチル)-ベンゼン]-鉄(1+)等が挙げられる。

【0048】上記一般式(27)中における陰イオン(MX<sub>n+m</sub>)の具体例としては、テトラフルオロボレート(BF<sub>4</sub><sup>-</sup>)、ヘキサフルオロホスフェート(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)

6-)、ヘキサフルオロアンチモネート( $\text{SbF}_6^-$ )、ヘキサフルオロアルセネート( $\text{AsF}_6^-$ )、ヘキサクロロアンチモネート( $\text{SbCl}_6^-$ )などが挙げられる。カチオン性光重合開始剤(C)として使用することができるオニウム塩として、前記一般式(27)において、 $[\text{MX}_{n+m}]$ の代わりに一般式： $[\text{MX}_n(\text{OH})^-]$ (ここで、M、Xおよびnは一般式(27)に関し定義の通りである。)で表される陰イオン、過塩素酸イオン( $\text{ClO}_4^-$ )、トリフルオロメタンスルホン酸イオン( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ )、フルオロスルホン酸イオン( $\text{FSO}_3^-$ )、トルエンスルホン酸イオン、トリニトロベンゼンスルホン酸イオン、トリニトロトルエンスルホン酸イオンなどの他の陰イオンを有するオニウム塩が挙げられる。

【0049】さらに、カチオン性光重合開始剤(C)として使用可能なオニウム塩の例として芳香族オニウム塩がある。例えば特開昭50-151996号公報、特開昭50-158680号公報などに記載の芳香族ハロニウム塩、特開昭50-151997号公報、特開昭52-30899号公報、特開昭56-55420号公報、特開昭55-125105号公報などに記載のVIA族芳香族オニウム塩；特開昭50-158698号公報などに記載のVA族芳香族オニウム塩；特開昭56-8428号公報、特開昭56-149402号公報、特開昭57-192429号公報などに記載のオキソスルホキソニウム塩；特開昭49-17040号公報などに記載の芳香族ジアゾニウム塩；米国特許第4,139,655号明細書に記載のチオビリリウム塩などが好ましい。また、鉄／アレン錯体、アルミニウム錯体／光分解ケイ素化合物系開始剤などを挙げることができる。

【0050】(C)成分として使用できるカチオン性光重合開始剤の市販品としては、例えばUVI-6950、UVI-6970(ビス[4-(ジ(4-(2-ヒドロキシエチル)フェニル)スルホニオ)-フェニル]スルフィド)、UVI-6974(ビス[4-ジフェニルスルホニオ)-フェニル]スルフィドビスヘキサフルオロアンチモネートとジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートとの混合物)、UVI-6990(UVI6974のヘキサフルオロホスフェイトの塩)(以上、ユニオンカーバイド社)、アデカオプトマーSP-151、SP-170(ビス[4-(ジ(4-(2-ヒドロキシエチル)フェニル)スルホニオ)-フェニル]スルフィド)、SP-150(SP-170のヘキサフルオロホスフェイト)、SP-171(以上、旭電化工業(株))、Irgacure 261( $\eta$ 5-2,4-シクロペンタジェン-1-イル)[(1,2,3,4,5,6- $\eta$ )-(1-メチルエチル)ベンゼン]-鉄(1+)-ヘキサフルオロフォスフェイト(1-))(以上、チバガイギー社)、CI-2481、CI-2624、CI-2639、CI-2064(以上、日本曹達(株))、CD-1010、CD-1011、CD-1012(4-(2-ヒドロキシテトラデカニルオキシ)ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート)(以上、サートマー社)、DTS-102、DTS-103、NAT-103、NDS-103((4-ヒドロキシナフチル)-ジメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート)、TPS-102(トリフェニルスルホ

ニウムヘキサフルオロホスフェイト)、TPS-103(トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート)、MDS-103(4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート)、MPI-103(4-メトキシフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート)、BBI-101(ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボレート)、BBI-102(ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェイト)、BBI-103(ビス(4-tert-フェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート)(以上、みどり化学(株))、Degacure K126(ビス[4-(ジフェニルスルホニオ)-フェニル]スルフィドビスヘキサフルオロホスフェイト)(デグサ社製)などの商品名で入手できるものが挙げられる。これらのうち、UVI-6970、UVI-6974、アデカオプトマーSP-170、SP-171、CD-1012、MPI-103が好ましく使用できる。ただし、これら例示に限定されるものではない。

【0051】上記のカチオン性光重合開始剤は、1種単独であるいは2種以上のものを組み合わせて(C)成分を構成することができる。

【0052】本発明の樹脂組成物における(C)成分の含有割合は、通常0.1~10重量%とされ、好ましくは0.2~5重量%、更に好ましくは0.3~3重量%とされる。(C)成分の含有割合が過小である場合には、得られる樹脂組成物の光硬化性が低下し、十分な機械的強度を有する立体形状物を造形することができない。一方、この含有割合が過大である場合には、得られる樹脂組成物を光学的立体造形法に供する場合に、適当な光透過性(硬化深さ)を得ることができず、得られる立体形状物について、靱性などの機械的強度が低下する傾向がある。その他成分 本発明の樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲において、上記の必須成分[(A)成分~(C)成分]以外の成分を必要に応じて含有させることができる。

【0053】このような任意的な成分としては、まず、(A)成分ならびに(B)成分以外のカチオン重合性有機化合物を挙げることができる。カチオン重合性化合物とは酸あるいはカチオンの存在下で重合反応や架橋反応を起こす有機基を有する化合物であり、例えば(B)成分以外のエポキシ化合物、オキソラン化合物、環状アセタール化合物、環状ラクトン化合物、チラン化合物、チエタン化合物、ビニルエーテル化合物、エポキシ化合物とラクトンとの反応生成物であるスピロオルソエステル化合物、エチレン性不飽和化合物、環状エーテル化合物、環状チオエーテル化合物、ビニル化合物などを挙げることができる。具体的には次の通りである。

【0054】(B)成分以外のエポキシ化合物としては、例えば脂環式エポキシ化合物類; 3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,4-エポキシ)シクロヘキサン-メタジオキサン、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシク

ニウムヘキサフルオロホスフェイト)、TPS-103(トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート)、MDS-103(4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート)、MPI-103(4-メトキシフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート)、BBI-101(ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボレート)、BBI-102(ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェイト)、BBI-103(ビス(4-tert-フェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート)(以上、みどり化学(株))、Degacure K126(ビス[4-(ジフェニルスルホニオ)-フェニル]スルフィドビスヘキサフルオロホスフェイト)(デグサ社製)などの商品名で入手できるものが挙げられる。これらのうち、UVI-6970、UVI-6974、アデカオプトマーSP-170、SP-171、CD-1012、MPI-103が好ましく使用できる。ただし、これら例示に限定されるものではない。

【0051】上記のカチオン性光重合開始剤は、1種単独であるいは2種以上のものを組み合わせて(C)成分を構成することができる。

【0052】本発明の樹脂組成物における(C)成分の含有割合は、通常0.1~10重量%とされ、好ましくは0.2~5重量%、更に好ましくは0.3~3重量%とされる。(C)成分の含有割合が過小である場合には、得られる樹脂組成物の光硬化性が低下し、十分な機械的強度を有する立体形状物を造形することができない。一方、この含有割合が過大である場合には、得られる樹脂組成物を光学的立体造形法に供する場合に、適当な光透過性(硬化深さ)を得ることができず、得られる立体形状物について、靱性などの機械的強度が低下する傾向がある。その他成分 本発明の樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲において、上記の必須成分[(A)成分~(C)成分]以外の成分を必要に応じて含有させることができる。

【0053】このような任意的な成分としては、まず、(A)成分ならびに(B)成分以外のカチオン重合性有機化合物を挙げることができる。カチオン重合性化合物とは酸あるいはカチオンの存在下で重合反応や架橋反応を起こす有機基を有する化合物であり、例えば(B)成分以外のエポキシ化合物、オキソラン化合物、環状アセタール化合物、環状ラクトン化合物、チラン化合物、チエタン化合物、ビニルエーテル化合物、エポキシ化合物とラクトンとの反応生成物であるスピロオルソエステル化合物、エチレン性不飽和化合物、環状エーテル化合物、環状チオエーテル化合物、ビニル化合物などを挙げることができる。具体的には次の通りである。

【0054】(B)成分以外のエポキシ化合物としては、例えば脂環式エポキシ化合物類; 3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,4-エポキシ)シクロヘキサン-メタジオキサン、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシク

ロヘキセンオキサイド、4-ビニルエポキシシクロヘキサン、ビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル-3', 4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサン)、ジシクロペンタジエンジエポキシサイド、エチレングリコールのジ(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、エポキシ化テトラベンジルアルコール、ラクトン変性3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ラクトン変性エポキシ化テトラヒドロベンジルアルコール、シクロヘキセンオキサイド、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールADジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールFジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールSジグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル類; エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどの脂肪族多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキサイドを付加することにより得られるポリエーテルポリオール、ポリグリシジルエーテル類; 脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステル類; 脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテル類; フェノール、クレゾール、ブチルフェノールまたはこれらにアルキレンオキサイドを付加して得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテル類; 高級脂肪酸のグリシジルエステル類; エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシステアリン酸オクチル、エポキシ化アマニ油などを挙げることができる。

【0055】追加的に用いることができる他のカチオン重合性有機化合物としては、例えばテトラヒドロフラン、2, 3-ジメチルテトラヒドロフランなどのオキサラン類; トリオキサン、1, 3-ジオキサラン、1, 3, 6-トリオキサシクロオクタンなどの環状アセタール類;  $\beta$ -プロピオラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトンなどの環状ラクトン類; エチレンスルフィド、1, 2-プロピレンスルフィド、チオエピクロロヒドリンなどのチイラン類; 3, 3-ジメチルチエタンなどのチエタン類; エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテルなどのビニルエーテル類; エポキシ化合物とラクトンとの反応によって得られるスピロオルソエステル類; ビニルシクロヘキサン、イソブチレン、ポリブタジエンなどのエチレン性不飽和化合物類; これらの各化合物の誘導体などを挙げることができる。

【0056】本発明の樹脂組成物には、樹脂組成物の光硬化性、光造形により得られる立体形状物の形状安定性(経時的変形の抑制性能)および物性安定性(機械的特性の経時的変化の抑制性能)を発現させるためにポリオールを含有することができる。使用されるポリオールは、1分子中に1個以上、好ましくは3～6個の水酸基を有するものである。一方、1分子中に6個を超える水酸基を含有するポリオールを使用する場合には、得られる立体形状物の伸びや靱性が低下する傾向がある。

【0057】かかるポリオールとしては、例えば、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、スクロース、クオドロールなどの3価以上の水酸基を含有する化合物を、エチレンオキシド(EO)、プロピレンオキシド(PO)、ブチレンオキシド、テトラヒドロフランなどの環状エーテル化合物で変性することにより得られるポリエーテルポリオールやカプロラクトンで変性することにより得られるポリカプロラクトンポリオールや、2塩基酸とジオールからなるポリエステルで変性することにより得られるポリエステルポリオールを挙げることができる。具体的には、EO変性トリメチロールプロパン、PO変性トリメチロールプロパン、テトラヒドロフラン変性トリメチロールプロパン、カプロラクトン変性トリメチロールプロパン、EO変性グリセリン、PO変性グリセリン、テトラヒドロフラン変性グリセリン、カプロラクトン変性グリセリン、EO変性ペンタエリスリトール、PO変性ペンタエリスリトール、テトラヒドロフラン変性ペンタエリスリトール、カプロラクトン変性ペンタエリスリトール、EO変性ソルビトール、PO変性ソルビトール、カプロラクトン変性ソルビトール、EO変性スクロース、PO変性スクロース、EO変性スクロース、EO変性クオドールなどを例示することができ、これらのうち、EO変性トリメチロールプロパン、PO変性トリメチロールプロパン、カプロラクトン変性トリメチロールプロパン、PO変性グリセリン、カプロラクトン変性グリセリン、PO変性ソルビトールが好ましいが、これら例示に限定されるものではない。

【0058】使用できるポリオールの市販品としては、サンニックスTP-400、サンニックスGP-600、サンニックスGP-1000、サンニックスSP-750、サンニックスGP-250、サンニックスGP-400、サンニックスGP-600(以上、三洋化成(株))、TMP-3 Glycol、PNT-4 Glycol、EDA-P-4、EDA-P-8(以上、日本乳化剤(株))、G-300、G-400、G-700、T-400、EDP-450、SP-600、SC-800(以上、旭電化工業(株))、TONE0301、TONE0305、TONE0310(以上、ユニオンカーバイド社)、プラクセル303、プラクセル305、プラクセル308(以上、ダイセル化学工業(株))などの商品名で入手することができるものを挙げることができる。

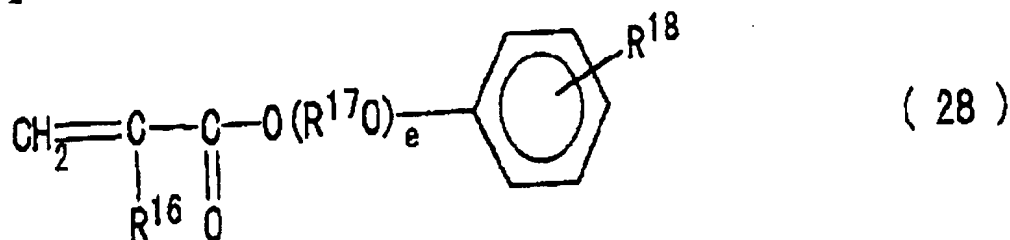
【0059】本発明の樹脂組成物には、得られる造形物の機械強度の向上や、造形時間の短縮のためにラジカル重合性化合物であるエチレン

性不飽和モノマーを併用することができる。エチレン性不飽和モノマーは、エチレン性不飽和結合(C=C)を分子中に有する化合物であり、1分子中に1個のエチレン性不飽和結合を有する単官能モノマー、および1分子中に2個以上のエチレン性不飽和結合を有する多官能モノマーを挙げることができる。

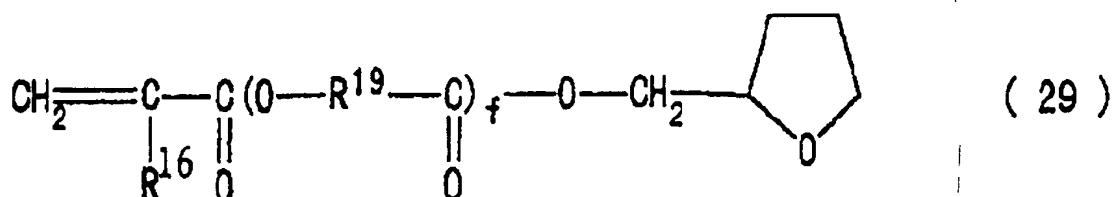
【0060】1分子中に1個のエチレン性不飽和結合基を有する単官能性モノマーとしては、例えばアクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン、7-アミノ-3, 7-ジメチルオクチル(メタ)アクリレート、イソブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、イソボルニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、エチルジエチレングリコール(メタ)アクリレート、t-オクチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエン(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミドテトラクロロフェニル(メタ)アクリレート、2-テトラクロロフェノキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、テトラブロモフェニル(メタ)アクリレート、2-テトラブロモフェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-トリクロロフェノキシエチル(メタ)アクリレート、トリブロモフェニル(メタ)アクリレート、2-トリブロモフェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ビニルカプロラクタム、N-ビニルピロリドン、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、ペンタクロロフェニル(メタ)アクリレート、ペンタブロモフェニル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、メチルトリエチレンジグリコール(メタ)アクリレート、および下記一般式(28)～(30)で表される化合物を例示することができる。これらは1種単独であるいは2種以上を組み合わせることができる。

【0061】

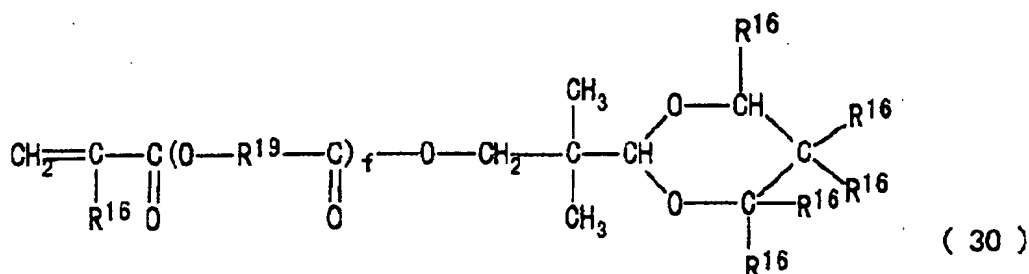
【化27】



【化28】



【化29】



(一般式(28)～(30)において、R<sup>16</sup>は水素原子またはメチル基を示し、R<sup>17</sup>は炭素原子数2～6、好ましくは2～4のアルキレン基を示し、R<sup>18</sup>は水素原子または炭素原子数1～12、好ましくは1～9のアルキル基を示し、R<sup>19</sup>は炭素原子数2～8、好ましくは2～5のアルキレン基を示す。eは0～12、好ましくは1～8の整数であり、fは1～8、好ましくは1～4の整数である。)これらの単官能性モノマーうち、イソボルニル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレートが好ましいが、これら例示に限定されるものではない。

【0062】これらの単官能性モノマーの市販品としては、例えばアロニックスM-101、M-102、M-111、M-113、M-117、M-152、TO-1210(以上、東亜合成(株))、カヤラッドTC-110S、R-564、R-128H(以上、日本化薬(株))、ビスコート192、ビスコート220、ビスコート2311HP、ビスコート2000、ビスコート2100、ビスコート2150、ビスコート8F、ビスコート17F(以上、大阪有機化学工業(株))などの商品名で入手可能なものを挙げることができる。

【0063】1分子中に2個以上のエチレン性不飽和結合基を有する多官能性モノマーとしては、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジイルジメチレンジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)



アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルの両末端(メタ)アクリル酸付加物、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ポリエステルジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、EO変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、PO変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、EO変性水添ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、PO変性水添ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、EO変性ビスフェノールFジ(メタ)アクリレート、フェノールノボラックポリグリシジルエーテルの(メタ)アクリレートなどを例示することができ、これらは1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0064】これらの多官能性モノマーうち、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレートが好ましいが、これら例示に限定されるものではない。

【0065】これらの多官能性モノマーの市販品としては、例えばSA1002(以上、三菱化学(株))、ビスコート195、ビスコート230、ビスコート260、ビスコート215、ビスコート310、ビスコート214HP、ビスコート295、ビスコート300、ビスコート360、ビスコートGPT、ビスコート400、ビスコート700、ビスコート540、ビスコート3000、ビスコート3700(以上、大阪有機化学工業(株))、カヤラッドR-526、HDDA、NPGDA、TPGDA、MANDA、R-551、R-712、R-604、R-684、PET-30、GPO-303、TMPTA、THE-330、DPHA、DPHA-2H、DPHA-2C、DPHA-2I、D-310、D-330、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120、DN-0075、DN-2475、T-1420、T-2020、T-2040、TPA-320、TPA-330、RP-1040、RP-2040、R-011、R-300、R-205(以上、日本化薬(株))、アロニックスM-210、M-220、M-233、M-240、M-215、M-305、M-309、M-310、M-315、M-325、M-400、M-6200、M-6400(以上、東亜合成(株))、ライトアクリレート

BP-4EA、BP-4PA、BP-2EA、BP-2PA、DCP-A(以上、共栄社油脂化学工業(株))、ニューフロンティアBPE-4、TEICA、BR-42M、GX-8345(以上、第一工業製薬(株))、ASF-400(以上、新日鐵化学(株))、リポキシSP-1506、SP-1507、SP-1509、VR-77、SP-4010、SP-4060(以上、昭和高分子(株))、NKエステルA-BPE-4(以上、新中村化学工業(株))などの商品名で入手のものを挙げることができる。

【0066】かかる多官能モノマーとしては、上記に例示されたトリ(メタ)アクリレート化合物、テトラ(メタ)アクリレート化合物、ペンタ(メタ)アクリレート化合物、ヘキサ(メタ)アクリレート化合物が好ましく、これらのうち、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレートが特に好ましいが、これら例示に限定されるものではない。

【0067】エチレン性不飽和モノマーを樹脂組成物に配合する場合には、そのラジカル重合反応を開始させるために、通常、ラジカル性光重合開始剤も添加される。ラジカル性光重合開始剤は、光などのエネルギー線を受けることにより分解し、発生するフリーラジカルによってエチレン性不飽和モノマーのラジカル重合反応を開始させる化合物であり、通常、ラジカル性光重合開始剤を使用することができる。

【0068】ラジカル性光重合開始剤としては、通常、ラジカル性光重合開始剤を使用することができる。例えばアセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、アントラキノン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、カルバゾール、キサントン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、1,1-ジメチルキシデオキシベンゾイン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、チオキサントン系化合物、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノープロパン-2-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、トリフェニルアミン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルベンチルフォスフィンオキサイド、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、フルオレノン、フルオレン、ベンズアルデヒド、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、3-メチルアセトフェノン、3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン(BTTB)、およびBTTBとキサントン、チオキサントン、クマリン、ケトクマリンその他の色素増感剤との組み合わせなどを挙げることができる。これらのうち、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,4,6-トリ

リメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2-ベンジルー2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オンなどが特に好ましいが、これら例示に限定されるものではない。

【0069】カチオン重合性あるいはラジカル重合性有機化合物以外の、必要に応じて樹脂組成物に配合される成分としては、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエチルアミン、ジエチルアミンなどのアミン系化合物からなる光増感剤(重合促進剤);チオキサントン、チオキサントンの誘導体、アントラキノン、アントラキノンの誘導体、アントラセン、アントラセンの誘導体、ペリレン、ペリレンの誘導体、ベンゾフェノン、ベンゾインイソプロピルエーテルなどからなる光増感剤;ビニルエーテル類、ビニルスルフィド類、ビニルウレタン類、ウレタンアクリレート類、ビニルウレア類などの反応性希釈剤を挙げることができる。

【0070】また、本発明の樹脂組成物には、各種の添加剤が含有されていてもよい。かかる添加剤としては、カチオン重合性有機化合物として上で説明したエポキシ基含有化合物(B)およびその他のエポキシ化合物以外のエポキシ樹脂、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリウレタン、ポリブタジエン、ポリクロロプレン、ポリエーテル、ポリエステル、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、石油樹脂、キシレン樹脂、ケトン樹脂、セルロース樹脂、フッ素系オリゴマー、シリコン系オリゴマー、ポリスルフィド系オリゴマーなどのポリマーないしオリゴマー、フェノチアジン、2,6-ジ-tert-ブチルー4-メチルフェノール等の重合禁止剤や、その他重合開始助剤、老化防止剤、レベリング剤、濡れ性改良剤、界面活性剤、可塑剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤、シランカップリング剤、顔料、染料などを挙げることができる。また、本発明の樹脂組成物には、無機充填剤および、有機充填剤などが含有されていてもよく、無機充填剤としてはガラスビーズ、タルク微粒子、酸化珪素などの無機固体微粒子およびホウ酸アルミニウム系化合物、塩基性硫酸マグネシウム系化合物、酸化アルミニウム、酸化珪素系化合物からなるウイスキーなどが挙げられ、有機充填剤としては架橋ポリスチレン系高分子、架橋型ポリメタクリレート系高分子、ポリエチレン系高分子、ポリプロピレン系高分子などからなる有機固体微粒子などが挙げられる。またこれらの無機充填剤および有機充填剤をアミノシラン系、エポキシシラン系、アクリルシラン系などのシランカップリング剤で処理したものも使用することができる。樹脂組成物の調製 本発明の樹脂組成物は、上記(A)成分～(C)成分、および必要に応じて配合されるその他成分、各種添加剤を均一に混合することによって調製することができる。

【0071】得られた樹脂組成物は、光学的立体造形用光硬化性樹脂組成物として有用である。その場合、該樹脂組成物を25℃において50～10000cPの粘度を有することが好ましく、より好ましくは100～5000cPである。光学的立体造形 以上のようにして得られる本発明の樹

脂組成物は、光学的立体造形法における光硬化性の液状樹脂物質として好適に使用される。すなわち、本発明の樹脂組成物に対して、可視光、紫外光、赤外光等の光を選択的に照射して硬化に必要なエネルギーを供給する光学的立体造形法により、所望の形状の立体形状物を製造することができる。

【0072】樹脂組成物に光を場所的に選択的に照射する手段としては、特に制限されるものではなく、種々の手段を採用することができる。例えば、光源としてレーザ光、レンズ、ミラーなどを用いて得られた収束光等を使用でき、その収束光を樹脂組成物上に走査させる手段、所定のパターンの光透過部を有するマスクを用い、このマスクを介して非収束光を樹脂組成物に照射する手段、多数の光ファイバーが束ねられてなる導光部材を用い、この導光部材における所定のパターンに対応する光ファイバーを介して光を樹脂組成物に照射する手段等を採用することができる。また、マスクを用いる手段においては、マスクとして、液晶表示装置と同様の原理により、所定のパターンに従って、光透過領域と光不透過領域とよりなるマスク像を電気光学的に形成するものを用いることもできる。以上において、目的とする立体形状物が微細な部分を有するものまたは高い寸法精度が要求されるものである場合には、樹脂組成物に選択的に光を照射する手段として、スポット径の小さいレーザ光を走査する手段を採用することが好ましい。

【0073】なお、容器内に收容されている樹脂組成物における光の被照射面(例えば収束光の走査平面)は、当該樹脂組成物の液面、透光性容器の器壁との接触面の何れであってもよい。樹脂組成物の液面または器壁との接触面を光の被照射面とする場合には、容器の外部から直接または器壁を介して光を照射することができる。

【0074】前記の光学的立体造形法においては、通常、樹脂組成物の特定部分を硬化させた後、光の照射位置(照射面)を、既硬化部分から未硬化部分に連続的にまたは段階的に移動させることにより、硬化部分を積層させて所望の立体形状とする。ここで、照射位置の移動は種々の方法によって行うことができ、例えば光源、樹脂組成物の收容容器、樹脂組成物の既硬化部分の何れかを移動させたり当該容器に樹脂組成物を追加供給するなどの方法を挙げることができる。

【0075】前記の光学的立体造形法の代表的な一例を説明すると、收容容器内において昇降が自由にコントロールできる支持ステージを樹脂組成物の液面から微小量降下(沈降)させることにより、当該支持ステージ上に樹脂組成物を供給してその薄層(1)を形成する。次いで、この薄層(1)に対して所定パターンで場所的に選択的に光を照射することにより、固体状の硬化樹脂層(1)を形成する。次いで、この硬化樹脂層(1)上に樹脂組成物を供給してその薄層(2)を形成し、この薄層(2)に対して所定パターンで場所的に選択的に光照射することにより、前記硬化樹脂層(1)上にこれと連続して一体的に積層するよう新しい硬化

樹脂層(2)を形成する。そして、目的とする立体形状に応じて光照射されるパターンを変化させながら或いは変化させずに、この工程を所定回数(n回)繰り返すことにより、複数の硬化樹脂層(1)～(n)が一体的に積層されてなる立体形状物が造形される。

【0076】このようにして得られる立体形状物を収容容器から取り出し、その表面に残存する未反応の樹脂組成物を除去した後、必要に応じて洗浄する。ここで、洗浄剤としては、イソプロピルアルコール、エチルアルコールなどのアルコール系有機溶剤、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系有機溶剤、酢酸エチルなどのエステル系有機溶剤、テルペン類、グリコールエーテル系エステル類に代表される有機溶剤、低粘度の熱硬化性樹脂および光硬化性樹脂を挙げることができる。

【0077】洗浄に際して、表面平滑性の良好な立体形状物を製造する場合には、前記熱硬化性樹脂または光硬化性樹脂を使用して洗浄することができ、この場合には、洗浄に使用した硬化性樹脂の種類に応じて、熱照射または光照射によるポストキュアを行う必要がある。なお、ポストキュアは、表面の樹脂を硬化させるだけでなく、立体形状物の内部に残存することのある未反応の樹脂組成物をも硬化させることができるので、有機溶剤により洗浄した場合にもポストキュアを行うことができる。

【0078】このようにして得られる立体形状物は、機械的強度および寸法精度などが高く、耐熱性にも優れている。また、当該立体形状物は、形状安定性および物性安定性に優れ、機能確認のための試作品などとしても好適に使用することができる。

【0079】さらに、立体形状物の表面強度および耐熱性を向上させるためには、洗浄処理を施した後に、熱硬化性または光硬化性のハードコート材を使用することが好ましい。かかるハードコート材としては、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などからなる有機コート材、あるいは無機ハードコートを使用することができ、これらのハードコート材は、1種単独でまたは2種以上のものを組み合わせて使用することができる。

【0080】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。＜実施例1＞表1に示す配合処方に従って、(A)成分として(1, 4-ビス[(3-エチルー3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼンを90重量部、(B)成分であるエポキシ変性ポリブタジエンであるエポリードPB3600を9重量部、(C)成分としてUV I-6974(ユニオンカーバイド社製、内容は上述のとおり)1重量部とを攪拌容器内に仕込み、60℃で1時間攪拌することにより、透明な液状組成物を得た。＜実施例2～5＞表1に示す配合処方に従って、(A)～(C)成分と、場合のよりその他成分とを配合成分として選択した以外は、実施例1と同様にして透明な液状樹脂組成物を得た。

【0081】＜比較例1～4＞表1に示す配合処方に従って、表示の成分を配合成分として選択した以外は、実施例1と同様にして透明な液状樹脂組成物(比較用の樹脂組成物)を得た。各樹脂組成物は次のような特徴を有する。比較例1:(B)成分を含まない。比較例2:(A)成分の代わりに3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートを含む。比較例3:(B)成分を含まない。比較例4:エポキシ/アクリルモノマーハイブリッド型光硬化性樹脂組成物である。＜比較例5＞ウレタンアクリレート型光硬化性樹脂組成物  
 ウレタンアクリレート合成 攪拌機を備えた反応容器に、イソホロンジイソシアネート3311g、ジブチル錫ジラウレート10gおよび重合禁止剤として2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール3gを仕込んだ。次に、ヒドロキシエチルアクリレート1730gを、温度を20℃以下に制御しながら添加した。添加後、さらに10～20℃で1時間攪拌を継続した後、3-メチル-1,5-ペンタンジオールとアジピン酸からなる数平均分子量1000のポリエステルジオール「P-1010」((株)クラレ製)7458gを、温度40～50℃に保ちながら添加した。次いで、50～60℃で5時間攪拌を継続した後、反応を終了させ、数平均分子量が約1680のウレタンアクリレート[U-1]を得た。

【0082】液状樹脂組成物の調製 攪拌機を備えた反応容器に、ウレタンアクリレート[U-1]を36重量部、反応希釈剤としてトリシクロデカンジイルジメチレンジアクリレートを18重量部、イソボルニルアクリレート23重量部、アクロイルモルホリン16重量部、光開始剤として1-ヒドロキシフェニルケトン7重量部を50～60℃で攪拌混合し透明液状樹脂組成物を得た。

【0083】

【表1】

	実 施 例					比 較 例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
(A)成分 1,4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニ ルメトキシ)メチル]ベンゼン	90	75	70	63	58	99		75		
(B)成分 エポキシ変性ポリブタジエン (エポリド PB3600)	9	24	9	21	18		24			
(C)成分 UVI-6974	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
3,4-エポキシシクロヘキシルメチル- 3',4'-エポキシシクロヘキサンカル ボキシレート			20				75	24	49	
1,4-ブタジオールジグリシジルエーテ ル									21	

カプロラクトン変性トリメチロールプロパン					8				14	
トリメチロールプロパントリアクリレート				14	14				14	
1-ヒドロキシフェニルケトン				1	1				1	7
ウレタンアクリレート (U-1)										36
トリクロデカンジイルジメチレンジアクリレート										18
イソボルニルアクリレート										23
アクロイルモルホリン										16

【0084】＜樹脂組成物の評価＞実施例1～5および比較例1～5により得られた光硬化性樹脂組成物の各々について、下記の評価方法に従って、樹脂液の硬化性、硬化フィルムの靱性、立体形状物の造形性を評価した。結果を表2に示す。〔樹脂液の硬化性〕樹脂液の硬化性は、光の照射量に対する樹脂組成物の重合反応および架橋反応の程度(硬化度)であり、硬化度は硬化物の力学物性、例えばヤング率、曲げ弾性率などに影響を与える。すなわち、光硬化性が良いということは、照射光量に変化しても、得られる硬化物の力学物性が変化しないことを意味する。本発明では、樹脂液の硬化性の評価を、異なる照射量下で作製された硬化樹脂フィルムのヤング率を測定することにより行った。(1)試験片の作製：アプリケーションタを用い、ガラス板上に樹脂組成物を塗布することにより、厚みが200 $\mu$ mの塗布膜を形成し、メタルハライドランプを装備したコンベア硬化装置(アイグラフィックス(株)製；UB0311-00型)を用いて、当該塗布膜の表面に紫外線を照射して、硬化樹脂フィルムを作製した。紫外線の照射量は100mJ/cm<sup>2</sup>または500mJ/cm<sup>2</sup>とした。作製された硬化樹脂フィルムを、温度23℃、相対湿度50%の恒温恒湿室内に1時間静置することにより試験片を調製し、測定に供した。(2)ヤング率測定：温度23℃、相対湿度50%の恒温恒湿室内で、各照射量で作製された試験片について、引張速度1mm/min、標線間距離25mmの条件でヤング率を測定した。測定は引張り試験機(島津製作所(株)製、AUTOGRAPH AGS-1KND)で行った。

【0085】〔硬化フィルムの靱性〕硬化物の靱性は、外部から与えられる応力による壊れにくさを表すものであり、その指標として破断伸びがある。本発明では、硬化フィルムの靱性の評価は、硬化樹脂フィルムの破断伸びを測定することにより行った。(1)試験片の作成アプリケーションタを用い、ガラス板上に樹脂組成物を塗布することにより、厚みが200 $\mu$ mの塗布膜を形成し、メタルハライドランプを装備したコンベア硬化装

置を用いて、当該塗布膜の表面に紫外線を照射(照射量 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ )して、完全に硬化しないうちに照射を中止した。こうして半硬化樹脂フィルムを作製した。次いで、ガラス板から半硬化樹脂フィルムを剥離し、離型紙に載せ、最初に紫外線を照射した面とは反対側の面からの紫外線を照射(照射量 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ )して、硬化樹脂フィルムを作製した。

【0086】作成された硬化樹脂フィルムを温度 $23^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $50\%$ の恒温恒湿室内に24時間静置することにより試験片を作成し、測定に供した。(2)破断伸び測定温度 $23^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $50\%$ の恒温恒湿室内で、引張速度 $50\text{mm}/\text{min}$ 、標線間距離 $25\text{mm}$ の条件で破断伸びを前記の引張り試験機で測定した。〔立体形状物の造形性〕立体形状物の造形性の評価は、各樹脂液から造形された立体形状物の寸法精度と造形に要した時間を測定し行った。(1)立体形状物の造形：実施例1～5および比較例1～5により調製された樹脂組成物の各々を用い、光造形装置(商品名ソリッドクリエイターSCS-1000HD、ソニー(株)製)により、下記の造形条件に従って、図1に正面図で示された、H型の立体形状物を造形した。この形状物の目標寸法はHを構成する二本の柱と水平なはりがともに断面が一边 $6.4\text{mm}$ の正方形である角柱からなり、柱の長さが $44.5\text{mm}$ ではりの長さが $88.8\text{mm}$ である。その他の目標寸法は図示の通りである。

【0087】造形された立体形状物は、温度 $23^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $50\%$ の恒温恒湿室内に24時間静置することにより状態調整した。〈造形条件〉

(i)液面におけるレーザー光強度： $10\text{mW}$ (ii)走査速度：各樹脂組成物において硬化深さが $0.15\text{mm}$ となる適正走査速度(iii)形成する硬化樹脂層の厚み： $0.1\text{mm}$ (iv)積層回数：445回(2)立体形状物の寸法精度の測定：得られたH型立体形状物において、図1のa, b, cのそれぞれの位置における立体形状物の実際の幅A, B, Cを、 $0.01\text{mm}$ まで測定可能なノギスを使用して測定し、下記式(I)、(II)により求めた寸法AとBの差、寸法CとBの差から立体形状物の寸法精度を評価した。

【0088】 $AB$ の寸法差 $= (A - B)$  (I)  $CB$ の寸法差 $= (C - B)$  (II) (3)造形時間の測定上記光造形装置において、図1のH型立体形状物を造形するのに要した時間を測定した。

【0089】

【表2】

		実施例					比較例				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
[樹脂液の硬化性] 硬化フィルムの ヤング率 ( $\text{kg}/\text{mm}^2$ )	照射量 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )										
	100	112	115	134	113	106	17	25	134	60	10
	500	115	119	137	116	107	42	63	137	132	10
[硬化フィルムの靱性]		17	18	17	19	18	5	12	7	6	5



硬化フィルムの破断伸び(%)											
[立体形状物の造形性] 立体形状物の寸法精度(mm)	ABの寸法差	-0.10	-0.09	-0.09	-0.10	-0.09	-	-0.09	-0.15	-0.07	-0.
	CBの寸法差	0.07	0.08	0.08	0.09	0.08	-	0.11	0.24	0.10	0.
造形時間(時間)		8.1	8.5	9.0	8.5	8.5	造形不可*	35	8.5	22	7.

\*: 造形物のグリーン強度が低く、造形物が得られなかった。

表2の結果から明らかなように、・実施例1～5に係る樹脂組成物による樹脂液の硬化性は、100、500mJ/cm<sup>2</sup>何れの照射量で硬化してもその硬化フィルムのヤング率の変化は少なく、硬化性に優れたものであった。またその硬化フィルムのヤング率が100kg/mm<sup>2</sup>以上と光学的立体造形用途に十分な高い機械的強度が得られた。これに対し、(B)成分を含有していない比較例1では、硬化フィルムのヤング率は小さく、光学的立体造形用途に十分な硬化性、機械的強度は得られなかった。また、(A)を含まない比較例2においても、比較例1と同様に硬化フィルムのヤング率が小さく、光学的立体造形用途に十分な硬化性、機械的強度は得られなかった。エポキシ/アクリルモノマーハイブリッド型光硬化性樹脂組成物である比較例4では、低照射量ではヤング率が低く光学的立体造形用途に十分な硬化性が得られなかった。・実施例1～5に係る樹脂組成物による硬化フィルムの靱性は破断伸びで17～19%と光学的立体造形用途に十分な靱性が得られた。これに対し、比較例1では、破断伸びが5%、比較例3では7%と(B)成分を使用しない場合には、光学的立体造形用途に十分な靱性は得られなかった。また、比較例4では6%と光学的立体造形用途に十分な靱性は得られなかった。・実施例、比較例、各光学的立体造形用光硬化性樹脂組成物を造形した結果では、実施例1～5、ウレタンアクリレート型光硬化性樹脂組成物である比較例5では、図1の立体形状物を造形するのに要する時間は10時間以下であった。これに対し、比較例1では一般にグリーン強度と呼ばれるレーザー照射で硬化した樹脂の強度が低く目的の立体形状物を造形することができなかった。また比較例2、4では造形に20時間以上要した。・寸法精度の点では、実施例1～5、比較例2、4では寸法差が小さく優れた造形物が得られたが、比較例3、5の造形物では寸法差が大きく、光造形用途に十分な寸法精度は得られなかった。

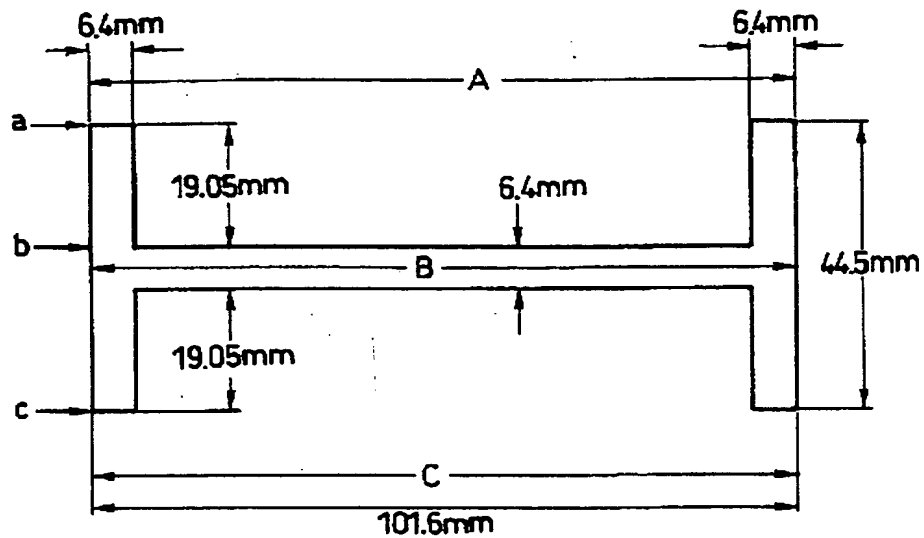
【0090】

【発明の効果】本発明の光学的立体造形用光硬化性樹脂組成物によれば、光照射により速やかに硬化する優れた光硬化性が得られ、造形が短時間で終了し、硬化収縮が小さいため寸法精度が高く、機械的強度特に靱性に優れた立体形状物を容易に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例および比較例において、樹脂組成物の造形性の評価のために造形した立体形状物の形状を示す説明図である。

【図1】実施例および比較例において、樹脂組成物の造形性の評価のために造形した立体形状物の形状を示す説明図である。



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-168165

(43)Date of publication of application : 23.06.1998

(51)Int.Cl. C08G 59/68  
 B29C 67/00  
 C08G 65/18  
 G03F 7/038

(21)Application number : 08-  
 352893

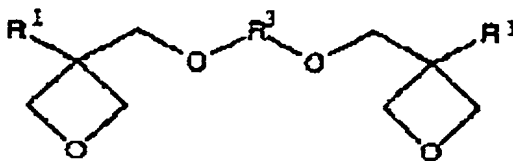
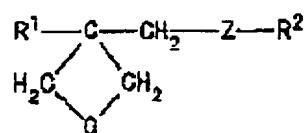
(71)Applicant : JSR CORP  
 NIPPON  
 TOKUSHU  
 COATING KK  
 (72)Inventor : YAMAMURA  
 TETSUYA  
 WATANABE  
 TAKESHI  
 TAKEUCHI AKIRA  
 UKAJI TAKASHI

(54) PHOTOCURABLE RESIN COMPOSITION FOR OPTICAL  
 THREE-DIMENSIONAL SHAPING

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition capable of shaping in a short time, having small curing shrinkage and capable of developing high toughness and dimensional accuracy by curing, by including a compound having oxetane ring, an epoxy-containing compound and a cationic photopolymerization initiator.

SOLUTION: This photocurable resin composition comprises (A) a compound having an oxetane ring, e.g. a compound of formula I [Z is O or S; R1 is H, F, a 1-6C (perfluoro)alkyl, a 6-8C aryl, etc.; R2 is H, a 1-6C alkyl, a 2-6C alkenyl, a 6-8C aryl, etc.; R2 is H, a 1-6C alkyl, a 2-6C alkenyl, a 6-8C aryl, etc.] or a compound of formula II



II

[R3 is a 1-20C (branched)alkylene, a 1-20C (branched) poly (alkyleneoxy), etc.], (B) an epoxy-containing compound (e.g. having 1,000 to 20,000 number-average molecular weight in gel permeation chromatography) and (C) a cationic photopolymerization initiator, e.g. in a weight ratio of 30-97wt.%, 3-50wt.% and 0.1-10wt.%, respectively.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's  
decision of rejection]

[Kind of final disposal of  
application other than the  
examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for  
application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) The compound which has an oxetane ring, (B) epoxy-group content compound, and the photoresist constituent for optical solid molding containing (C) cation nature photopolymerization initiator.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the photoresist constituent for optical solid molding.

[0002]

[Description of the Prior Art] The optical solid molding method which forms the solid configuration object with which it comes to carry out the laminating of the hardening resin layer concerned in one is proposed by repeating the process which carries out optical irradiation alternatively and forms a hardening resin layer in the liquefied matter of a photoresist in recent years (refer to JP,60-247515,A, the U.S. patent specification No. (JP,62-35966,A) 4,575,330, JP,62-101408,A, and JP,5-24119,A).

[0003] Explanation of the typical example of this optical solid molding method forms the hardening resin layer which has a predetermined pattern in the oil level of the liquefied matter (photoresist constituent) of a photoresist held in the container by irradiating light, such as ultraviolet-rays laser, alternatively. Subsequently, laminating formation of the new hardening resin layer is carried out in one so that this may be followed on the hardening resin layer formed by preceding on this hardening resin layer by supplying the photoresist constituent of a part further and irradiating light alternatively at the oil level. And the solid configuration object with which it comes to carry out the laminating of two or more hardening resin layers in one is formed by repeating the above-mentioned process the number of predetermined times, without making it change, changing the pattern with which light is irradiated. Even if this optical solid molding method has the complicated configuration of the solid configuration object made into the purpose, since it can moreover obtain easily in a short time, it attracts attention.

[0004] In the former, a resin constituent like following [I]– [HA] is well-known as a photoresist constituent used for the optical solid molding method.

[\*\*] The resin constituent containing radical polymerization nature organic compounds, such as urethane (meta) acrylate, oligo ester (meta) acrylate, epoxy (meta) acrylate, a thiol and an en compound, and a photosensitive polyimide, (for example, refer to JP,1-204915,A, JP,2-208305,A, and JP,3-160013,A).

[\*\*] The resin constituent containing cationic polymerization nature organic compounds, such as an epoxy compound, a cyclic ether compound, an annular lactone compound, an annular acetal compound, an annular thioether compound, a SUPIRO orthochromatic ester compound, and a vinyl ether compound, (for example, refer to JP,1-213304,A).

[\*\*] The resin constituent containing a radical polymerization nature organic compound and a cationic polymerization nature organic compound (for example, refer to JP,2-28261,A, JP,2-75618,A, and JP,6-228413,A).

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, it is required for the photoresist constituent used for such a solid molding method from a viewpoint which performs efficient optical molding that viscosity should harden quickly by optical irradiation while being able to form an oil level smooth low immediately. Moreover, it curves, and it is over and the thing with small deformation, such as lifting of the overhang section, resulting from that it is not the thing which makes the photoresist constituent concerned swell the hardened material which constitutes a solid configuration object, and the hardening contraction at the time of optical hardening is required.

[0006] Furthermore, although the solid configuration object obtained by the optical solid molding method is used as the prototype for the model for considering a design, and a functional check, a master of a mold, etc., especially the solid configuration object used as a prototype of a functional check is required to have sufficient mechanical strength which can bear that processing faithful to engineering drawing is given in a high precision, and a service condition, toughness, thermal resistance, and moisture resistance etc.

[0007] However, a conventionally well-known resin constituent is not that to which the above-mentioned demand is satisfied enough. For example, urethane (meta) acrylate of the above [I], oligo ester (meta) acrylate, There is a problem that the solid configuration object

concerned transforms the resin constituent containing optical radical polymerization nature organic compounds, such as epoxy (meta) acrylate, into the solid configuration object obtained by carrying out optical molding with time for the residual strain resulting from hardening contraction (lifting of the overhang section). [ curve and ] Although the problem by such with-time deformation is solvable to some extent with amendment of input CAD data etc., it cannot fully cope with it with diversification of complication of the configuration in recently, detailed-izing, and an operating environment depending on amendment of input CAD data.

[0008] Moreover, when performing optical molding using the resin constituent containing the optical cationic polymerization nature organic compound containing the epoxy compound of a (b), it has the fault that the optical cure rate of resin liquid is slow as compared with an optical radical polymerization nature resin constituent, and the time which molding takes is long. Furthermore, the solid configuration object obtained using the optical cationic polymerization nature resin constituent which contains a well-known epoxy compound conventionally is not fully equipped with the toughness required of the prototype of a functional check etc.

[0009] Moreover, optical cure rate sufficient with the hybrid type photoresist constituent of the acrylate monomer and the epoxy compound which is a cationic polymerization nature compound which is an optical radical polymerization nature compound of [HA] cannot be obtained, for example (meta).

[0010] this invention is made in order to solve the problem of the above conventional technology.

[0011] The purpose of this invention is to offer the resin constituent for optical solid molding which molding is completed for a short time and has toughness with the expensive hardened material obtained in the top where hardening contraction is small in order to harden promptly by optical irradiation, and has close dimensional accuracy.

[0012]

[Means for Solving the Problem] The photoresist constituent for optical solid molding of this invention is characterized by containing the compound which has (A) oxetane ring, (B) epoxy-group content compound, and (C) cation nature photopolymerization initiator.

[0013]

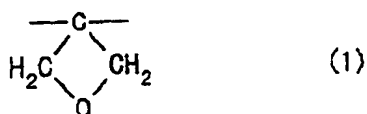
[Embodiments of the Invention]

(A) It is following formula (1): [0014] the compound (A) which has the oxetane ring which constitutes the photoresist constituent for optical



solid molding of the compound this invention which has an oxetane ring (henceforth a "resin constituent"), and (it called "(A) Component" below).

[Formula 1]



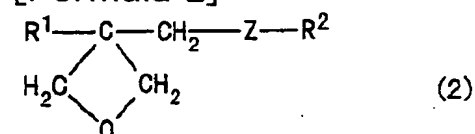
It is the compound which comes out and has one or more oxetane rings expressed. This compound causes polymerization reaction and crosslinking reaction by carrying out optical irradiation under existence of a cationic polymerization nature photopolymerization initiator.

[0015] Various things can be used if it is the compound which has one or more oxetane rings as a compound (A) which has such an oxetane ring. It illustrates below.

[0016] As a compound which has one oxetane ring, the compound shown by the following general formula (2) is mentioned.

[0017]

[Formula 2]

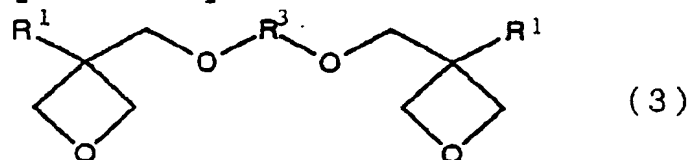


General formula (2) Setting, Z shows an oxygen atom or a sulfur atom. R1 is the aryl group, furil machine, or thienyl group of the carbon atomic numbers 6-18, such as a fluoro alkyl group of 1-6 carbon atomic numbers, such as an alkyl group of 1-6 carbon atomic numbers, such as a hydrogen atom, a fluorine atom, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and a butyl, a trifluoromethyl machine, a perfluoro ethyl group, and a perfluoro propyl group, a phenyl group, and a naphthyl group. R2 The alkyl group of 1-6 carbon atomic numbers, such as a hydrogen atom, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and a butyl 1-propenyl machine, 2-propenyl machine, a 2-methyl-1-propenyl machine, A 2-methyl-2-propenyl machine, 1-butenyl group, 2-butenyl group, The alkenyl machine of 2-6 carbon atomic numbers, such as 3-butenyl group; A phenyl group, The aryl group of the carbon atomic numbers 6-18, such as a naphthyl group, an ANTONIRU machine, and a phenan tolyl group; A benzyl, A fluoro benzyl, a methoxybenzyl machine, a phenethyl machine, a styryl

machine, The substitution of a cinnamyl machine, an ethoxybenzyl machine, etc., or the aralkyl machine of the unsubstituted carbon atomic numbers 7-18; A phenoxymethyl machine, The basis which has the ring of others, such as aryloxy alkyls, such as a phenoxy ethyl group; An ethyl carbonyl group, The alkyl carbonyl group of 2-6 carbon atomic numbers, such as a propylcarbonyl machine and a butyl carbonyl group; An ethoxycarbonyl machine, The alkoxy carbonyl group of 2-6 carbon atomic numbers, such as a propoxy carbonyl group and a butoxycarbonyl machine; An ethyl carbamoyl group, It is N-alkyl carbamoyl group of 2-6 carbon atomic numbers, such as a propyl carbamoyl group, a butyl carbamoyl group, and a pentyl carbamoyl group, etc.

[0018] As a compound which has two oxetane rings, the compound shown by the following general formula (3) is mentioned.

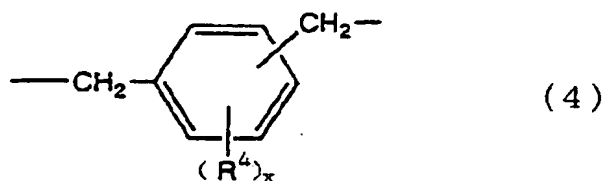
[Formula 3]



[0019] In a general formula (3), R1 is as the definition in the aforementioned general formula (2). R3 For example, lines, such as an ethylene, a propylene machine, and a butylene machine, or the letter of branching, Usually, the alkylene machine of the carbon atomic numbers 1-20, a poly(ethyleneoxy) group, Lines, such as the poly(propyleneoxy) machine, or the letter of branching usually The poly(alkyleneoxy) machine of the carbon atomic numbers 1-120, They are the alkylene machine containing the unsaturation hydrocarbon group of lines, such as a pro PENIREN machine, a methyl pro PENIREN machine, and a butenylene machine, or the letter of branching, a carbonyl group, and a carbonyl group, the alkylene machine which contains a carboxyl group in the middle of a chain, the alkylene machine which contains a carbamoyl group in the middle of a chain. Moreover, the basis of the multiple valued chosen from the basis shown by the following general formula (4), (5), and (6) is sufficient as R3.

[0020]

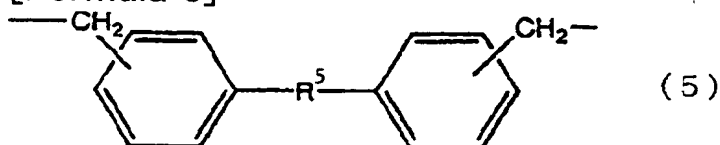
[Formula 4]



In a general formula (4), R<sup>4</sup> is halogen atoms, such as an alkoxy group of 1-4 carbon atomic numbers, such as an alkyl group of 1-4 carbon atomic numbers, such as a hydrogen atom, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and a butyl, a methoxy machine, an ethoxy basis, a propoxy group, and a butoxy machine, a chlorine atom, and a bromine atom, a nitro group, a cyano group, a sulfhydryl group, a low-grade alkyl carboxyl group, a carboxyl group, or a carbamoyl group, and x is the

[0021]

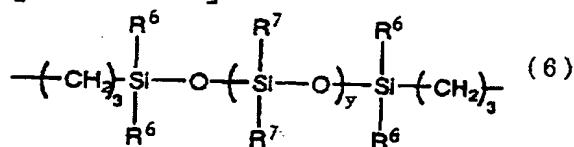
[Formula 5]



In a general formula (5), R<sup>5</sup> is an oxygen atom, a sulfur atom, a methylene group, -NH-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, or -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-.

[0022]

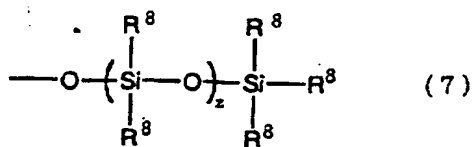
[Formula 6]



In a general formula (6), R<sup>6</sup> is the aryl group of the carbon atomic numbers 6-18, such as an alkyl group of 1-4 carbon atomic numbers, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and a butyl, a phenyl group, and a naphthyl group. y is the integer of 0-200. R<sup>7</sup> is the aryl group of the carbon atomic numbers 6-18, such as an alkyl group of 1-4 carbon atomic numbers, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and a butyl, a phenyl group, and a naphthyl group. The basis shown by the following general formula (7) is sufficient as R<sup>7</sup>.

[0023]

[Formula 7]

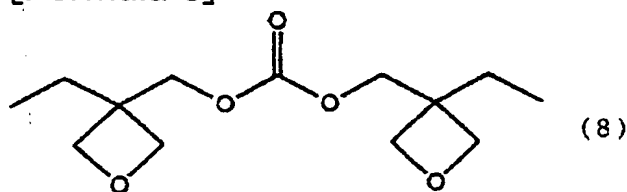


In a general formula (7), R<sup>8</sup> is the aryl group of the carbon atomic numbers 6–18, such as an alkyl group of 1–4 carbon atomic numbers, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and a butyl, a phenyl group, and a naphthyl group. z is the integer of 0–100.

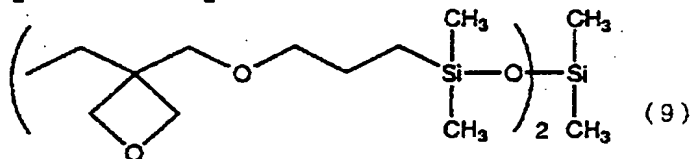
[0024] As an example of a compound of having two oxetane rings, the compound shown by the following formula (8), (9), and (10) is mentioned.

[0025]

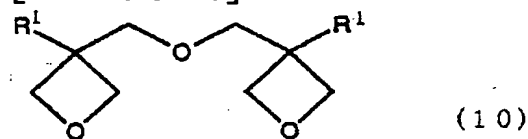
[Formula 8]



[Formula 9]



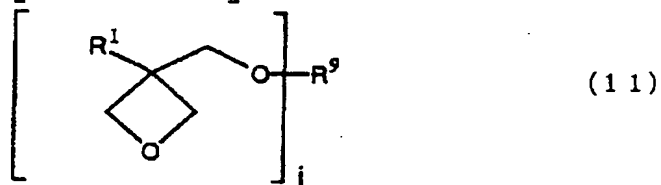
[Formula 10]



In a formula (10), R<sup>1</sup> is as the definition in the aforementioned general formula (2).

[0026] As a compound which has three or more oxetane rings, the compound shown by the following general formula (11) is mentioned.

[Formula 11]



In a general formula (11), R<sup>1</sup> is as the definition in the aforementioned general formula (2). A line or a letter polysiloxane content machine of

branching shown by the letter poly (alkyleneoxy) machine of branching, the following formula (16), or formulas (17), such as a letter of branching of the carbon atomic numbers 1-30, such as a basis which R9 shows the organic machine of 3 - 10 \*\*, for example, is shown by following formula (12) - (14), or a linear alkylene machine, and a basis shown by the following formula (15), is mentioned. j shows the integer of 3-10 equal to the valence of R9.

[0027]

[Formula 12]



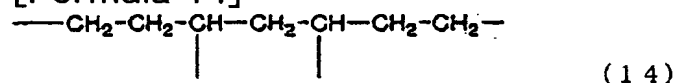
In a formula (12), R10 is the alkyl group of 1-6 carbon atomic numbers, such as a methyl group, an ethyl group, and a propyl group. ]

[0028]

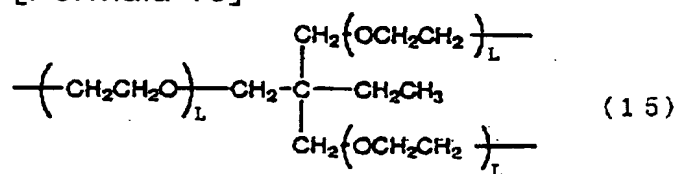
[Formula 13]



[Formula 14]



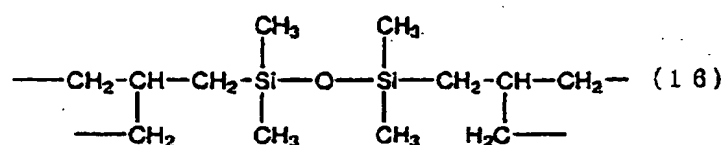
[Formula 15]



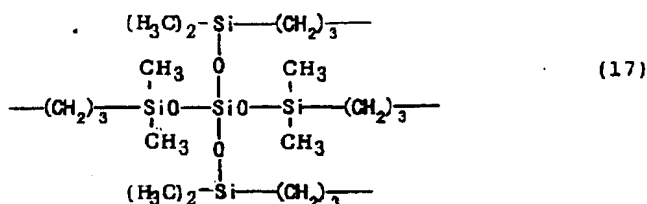
In [formula (15), L is the same or a difference, and the integer of 1-10. ]

[0029]

[Formula 16]



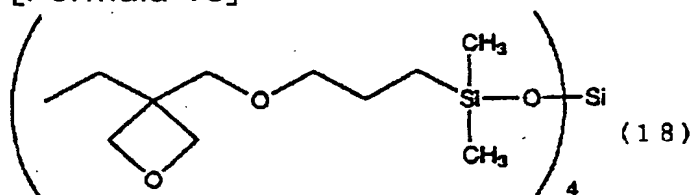
[Formula 17]



As an example of a compound of having three or more oxetane rings, the compound shown by the following formula (18) is mentioned.

[0030]

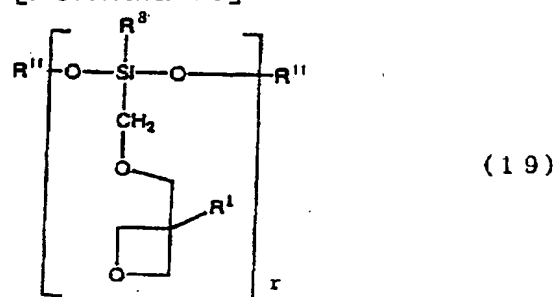
[Formula 18]



The compound expressed with the following general formula (19) may have 1-10 oxetane rings.

[0031]

[Formula 19]



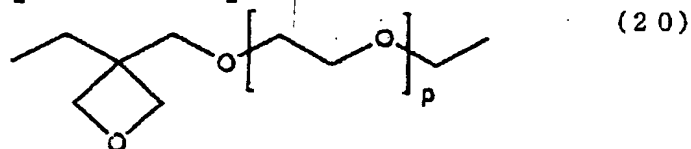
Setting at a ceremony (19), R1 is a general formula (2). It is as the definition which can be set and R8 is as the definition in a formula (7). R11 is the alkyl group or trialkylsilyl groups (it is here and an alkyl group is the thing of the same or the carbon atomic numbers 3-12, such as a difference, for example, a trimethylsilyl machine, a triethyl silyl machine, a TORIPURO pill silyl machine, and a tributyl silyl machine) of the carbon atomic numbers 1-4, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and a butyl, and r shows the integer of 1-10.

[0032] Furthermore, as a compound (A) which has an oxetane ring, the compound which has the with a number average molecular weight [ of the polystyrene conversion measured by the gel permeation chromatography besides the above-mentioned example ] of about 1000 to 5000 amount of macromolecules is also mentioned. The

compound expressed with the following formulas (20), (21), and (22) as such an example is mentioned.

[0033]

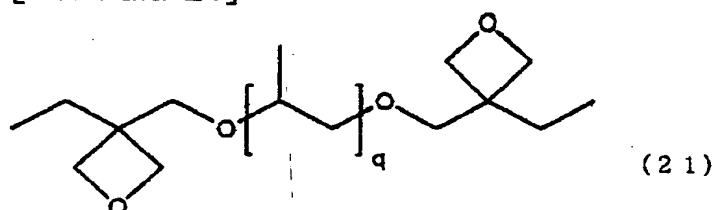
[Formula 20]



(Here, p is the integer of 20-200.)

[0034]

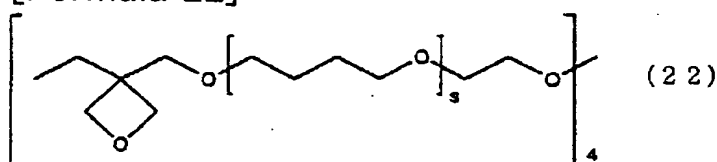
[Formula 21]



(Here, q is the integer of 15-100.)

[0035]

[Formula 22]



(Here, s is the integer of 20-200.)

The example of a compound (A) of having the oxetane ring explained above is as follows.

<Compound which has one oxetane ring> 3-ethyl-3-

hydroxymethyloxetane, 3-(meta) allyloxy methyl-3-ethyl oxetane, a methylbenzene (3-ethyl-3-OKISETA nil methoxy), 4-fluoro-[1-(3-ethyl-3-OKISETA nil methoxy) methyl] benzene, 4-methoxy-[1-(3-ethyl-3-OKISETA nil methoxy) methyl] benzene, [1-(3-ethyl-3-OKISETA nil methoxy) ethyl] Phenyl ether, The iso butoxy methyl (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The isobornyl oxy-ethyl (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The isobornyl (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, the 2-ethylhexyl (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The ethyl diethylene-glycol (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The dicyclopentadiene (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The JISHIKURO pentenyl oxy-ethyl (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The JISHIKURO pentenyl (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The

tetrahydrofurfuryl (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The tetrabromo phenyl (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The 2-tetrabromo phenoxy ethyl (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The TORIBUROMO phenyl (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, 2-TORIBUROMO phenoxy ethyl (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, 2-hydroxyethyl (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, 2-hydroxypropyl (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The butoxy ethyl (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The pentachlorophenyl (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, the pentabromophenyl (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, the bornyl (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, etc.

<Example of the compound which has two or more oxetane rings> 3, a 7-screw (3-OKISETANIRU)-5-OKISA-nonane, 3 and 3'-(1, 3-(2-MECHIRENIRU) propane diyl screw (oxy-methylene)) screw - (3-ethyl oxetane), 1, 4-screw [(3-ethyl-3-OKISETA nil methoxy )methyl] benzene, 1, 2-screw [(3-ethyl-3-OKISETA nil methoxy )methyl] ethane, 1, 3-screw [(3-ethyl-3-OKISETA nil methoxy )methyl] propane, The ethylene glycol screw (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The JISHIKURO pentenyl screw (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The triethylene-glycol screw (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The tetraethylene-glycol screw (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The tricyclodecane diyl dimethylene (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The trimethylol-propane tris (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, 1, 4-screw (3-ethyl-3-OKISETA nil methoxy) butane, 1, 6-screw (3-ethyl-3-OKISETA nil methoxy) hexane, The pentaerythritol tris (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The pentaerythritol tetrakis (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The polyethylene-glycol screw (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The dipentaerythritol hexa kiss (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The dipentaerythritol pentakis (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The dipentaerythritol tetrakis (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The caprolactone denaturation dipentaerythritol hexa kiss (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The caprolactone denaturation dipentaerythritol pentakis (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, The ditrimethylol propane tetrakis (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, EO denaturation bisphenol A screw (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, PO denaturation bisphenol A screw (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, EO denaturation hydrogenation bisphenol A screw (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, PO denaturation hydrogenation bisphenol A screw (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, the EO denaturation bisphenol F (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether, etc. It

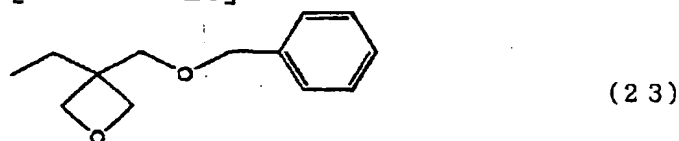


can \*\*\*\*\* and these can be used combining independent one sort or two sorts or more.

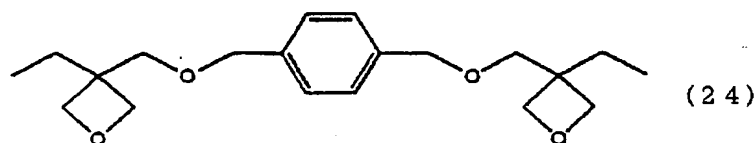
[0036] Also in these, especially as a (A) component of the resin constituent of this invention as a compound which has the oxetane ring which can be used suitably For example, the methylbenzene shown by the following formula (23) (3-ethyl-3-OKISETA nil methoxy), 1, 4-screw [(3-ethyl-3-OKISETA nil methoxy )methyl] benzene which are shown by the formula (24), 1 and 2-screw (3-ethyl-3-OKISETA nil methoxy) ethane which are shown by the formula (25), the trimethylol-propane tris (3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether shown by the formula (26), and the compound expressed with the aforementioned general formula (19) are mentioned.

[0037]

[Formula 23]

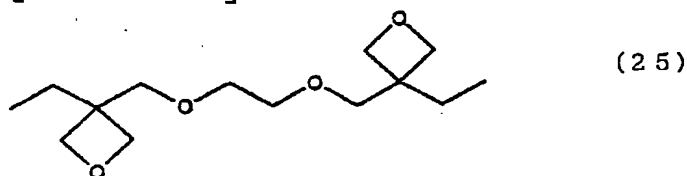


[Formula 24]

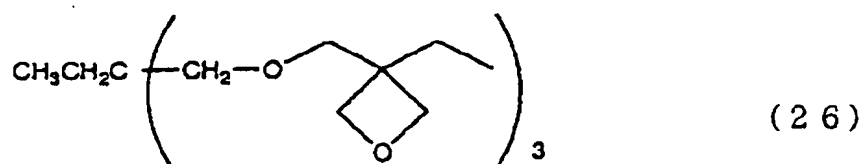


[0038]

[Formula 25]



[Formula 26]



the compound which has these oxetane rings is one-sort independent -- it is -- it can be used combining two or more sorts

[0039] The content rate of the (A) component in the resin constituent of this invention is usually made into 30 - 97 % of the weight, and is

especially made into 50 – 95 % of the weight preferably 40 to 96% of the weight. (A) When too little [ the content rate of a component ], the cationic polymerization reaction rate (cure rate) of the resin constituent obtained becomes small, and there is an inclination for molding to take a long time or for resolution to fall to it. (A) When the content rate of a component is excessive, the toughness of a hardened material falls or be in the inclination for a cationic polymerization reaction rate (cure rate) to fall. (B) The epoxy-group content compound (B) which constitutes the resin constituent of an epoxy-group content compound this invention, and (it is called "(B) Component" below) The number average molecular weight of the polystyrene conversion which have an epoxy group and were measured by the gel permeation chromatography at the point which becomes better [ the toughness of the viscosity of the resin constituent obtained, the time which molding takes, and the hardened material obtained ] It is desirable that it is [ or more 1000 ] 20,000 or less, it is 10,000 or less [ 1500 or more ] more preferably, and is 5000 or less [ 2000 or more ] still more preferably.

[0040] As an epoxy-group content compound (B), it is (1), for example. The carbon-carbon double bond of the correspondence compound which has an ethylene nature unsaturated-bond machine Hydrogen peroxide, Epoxy denaturation compound; obtained by the method of epoxidating by suitable oxidizers, such as a peroxy acid, (2) The polymerization of the radical polymerization nature monomer which contains an epoxy group in a molecule is carried out. Epoxy-group content polymer; obtained (3) The epoxy-group content compound obtained by the manufacture methods well-known in itself, such as a method to which the compound which has functional groups, such as a hydroxyl group, is made to react with epichlorohydrin, is mentioned.

[0041] In order for the number average molecular weight of the polystyrene conversion which are made desirable as an epoxy-group content compound (B) and which were mentioned above to obtain or more 1000 the thing it is [ thing ] 20,000 or less That the number average molecular weight of polystyrene conversion should just use or more 1000 less than 20,000 thing as a compound which has the ethylene nature unsaturated-bond machine which is a raw material in the case of the process of the above-mentioned process (1) Process (2) What is necessary is just to adjust to a case by the well-known method so that the polymer of desired polymerization degree may be obtained. Moreover, process (3) The number average molecular weight

of the polystyrene conversion as a compound which have functional groups, such as a hydroxyl group which is a raw material, should just use or more 1000 less than 20,000 thing for a case.

[0042] Above (1) The compound which epoxidated polymers (\*\*), such as a polymer of a conjugated-diene system monomer, a copolymer of a conjugated-diene system monomer and the compound which has an ethylene nature unsaturated-bond machine, a copolymer of a diene system monomer and the compound which has an ethylene nature unsaturation unity machine, and natural rubber, as an epoxy denaturation compound is mentioned. For example, the compound which has the compound; ethylene nature unsaturated-bond machine which epoxidated the copolymer of the compound; conjugated-diene system monomer which epoxidated the polymer of conjugated-diene system monomers, such as a butadiene monomer and an isoprene monomer, and the compound which has ethylene nature unsaturated-bond machines, such as ethylene, a propylene, a butene, an isobutylene, and styrene, and the compound which epoxidated the copolymer with diene system monomers, such as a dicyclopentadiene,; the compound which epoxidated the double bond which it has in molecules, such as natural rubber, be As commercial elegance, the thing of tradenames, such as Poly bd R-45 EPI (above, Idemitsu Petrochemistry), R-15EPI, R-45EPI (above, Nagase Brothers Chemicals Industry), and EPOLEAD PB3600 and PB4700 (above, Daicel Chemical Industries, Ltd.), is mentioned, for example as an epoxidation polybutadiene. As an epoxy denaturation compound of a Butadiene Styrene, it is EPOFURENDO. ESBS What can come to hand with tradenames, such as AT014, AT015, and AT000 (above, Daicel Chemical Industries, Ltd.), is mentioned.

[0043] Above (2) As an epoxy-group content polymer, homopolymers, such as glycidyl (meta) acrylate, vinyl cyclohexene oxide, 4-vinyl epoxy cyclohexane, 3, 4-epoxycyclohexyl methyl (meta) acrylate, the caprolactone denaturation 3, and 4-epoxycyclohexyl methyl (meta) acrylate, or a copolymer with other vinyl system monomers is mentioned, for example, and these have the number average molecular weight of polystyrene conversion in or more 1000 20,000 or less range.

[0044] Above (3) As an epoxy-group content compound obtained by the reaction of the compound and epichlorohydrin which have functional groups, such as a hydroxyl group, the compound obtained by the reaction of a both-ends hydroxyl-group content polybutadiene and epichlorohydrin, for example is mentioned. As commercial

elegance, what can come to hand with tradenames, such as Poly bd R-45 EPT (above, Idemitsu Petrochemistry), R-15EPT, and R-45EPT (above, Nagase Brothers Chemicals Industry), is mentioned, for example, and these have the number average molecular weight of polystyrene conversion in or more 1000 20,000 or less range.

[0045] Also in the epoxy-group content compound illustrated above, Poly bd R-45 EPI, R-15EPI, R-45EPI, and EPOLEAD PB3600 and PB4700 are especially mentioned as a desirable example as a (B) component. the above-mentioned epoxy-group content compound is one-sort independent -- it is -- the (B) component can be constituted combining two or more sorts

[0046] The content rate of the (B) component in the resin constituent of this invention is usually made into 3 - 50 % of the weight, is preferably made into 4 - 40 % of the weight, and is made into 5 - 30 % of the weight still more preferably. (B) When too little [ the content rate of a component ], the cationic polymerization reaction rate (cure rate) of the resin constituent obtained becomes small, molding takes a long time, resolution falls, or there is an inclination for the toughness of a hardened material to fall. (B) When the content rate of a component is excessive, the viscosity of a resin constituent increases and be in the inclination for molding to take a long time. (C) When the cation nature photopolymerization initiator (C) which constitutes the resin constituent of a cation nature photopolymerization initiator this invention, and (it is called "(C) Component" below) receive energy lines, such as light, they are the above (A) and the compound which makes the cationic polymerization of the (B) component start.

[0047] Cation nature photopolymerization initiator (C) The onium salt which has the structure expressed with the following general formula (27) as a desirable example can be mentioned. This onium salt is a compound which emits a Lewis acid by receiving light.

$[R_{12}a R_{13}b R_{14}c R_{15}d W]^{+m} [MX_n+m]^{-m} \quad (27)$

It is that R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, and R<sub>15</sub> are the same or a different organic machine, and a cation is an onium ion among [formula and (a+b+c+d) is [ W is S, Se, Te, P As, Sb Bi, O, I, Br, Cl, or N\*\*N, and / a, b, c, and d are the integers of 0-3, respectively, and ] equal to the valence of W. M is the metal or metalloid which constitutes the neutral atom of a halogenide complex [MX<sub>n+m</sub>], for example, is B, P, As, Sb, Fe, Sn, Bi, aluminum, calcium, In, Ti, Zn, Sc, V, Cr, Mn, Co, etc. X is halogen atoms, such as F, Cl, and Br, m is the charge of the net of halogenide complex ion, and n is the valence of M. ]

In a general formula (27) as an example of an onium ion

Diphenyliodonium, 4-methoxy diphenyliodonium, screw (4-methylphenyl) iodonium, Screw (4-tert-buthylphenyl) iodonium, screw (dodecyl phenyl) iodonium, Triphenylsulfonium, diphenyl-4-thio phenoxyphenyl sulfonium, A screw [4-(diphenyl SURUFONIO)-phenyl] sulfide, a screw [4-(JI (4-(2-hydroxyethyl) phenyl) SURUHONIO)-phenyl] sulfide, eta5-2 and 4-(cyclo pen TAJIENIRU) [1, 2, 3, 4, 5, and 6-eta-(methylethyl)-benzene]-iron (1+) etc. is mentioned.

[0048] As an example of the anion ( $MX_{n+m}$ ) in the above-mentioned general formula (27), tetrafluoroborate ( $BF_4^-$ ), hexafluorophosphate ( $PF_6^-$ ), hexafluoroantimonate ( $SbF_6^-$ ), hexafluoroarsenate ( $AsF_6^-$ ), hexa chloro antimonate ( $SbCl_6^-$ ), etc. are mentioned. cation nature photopolymerization initiator (C) \*\*\*\*\* -- as the onium salt which can be used -- the aforementioned general formula (27) -- setting -- instead of [ of  $[MX_{n+m}]$  ] -- general formula:  $[MX_n(OH)^-]$

(-- here, M, X, and n are as a definition about a general formula (27) The onium salt which has other anions, such as the anion expressed with), perchloric acid ion ( $ClO_4^-$ ), trifluoromethane sulfonic-acid ion ( $CF_3SO_3^-$ ), fluorosulfonic-acid ion ( $FSO_3^-$ ), toluenesulfonic-acid ion, trinitro benzenesulfonic-acid ion, and trinitro toluenesulfonic-acid ion, is mentioned.

[0049] Furthermore, cation nature photopolymerization initiator (C) It carries out and there is an aromatic onium salt as an example of an usable onium salt. For example, an aromatic halo NIUMU salt given in JP,50-151996,A, JP,50-158680,A, etc., JP,50-151997,A, JP,52-30899,A, VA group aromatic onium salt given in VIA group aromatic-series onium salt; JP,50-158698,A given in JP,56-55420,A, JP,55-125105,A, etc.; JP,56-8428,A, Aromatic diazonium salt given in oxo sulfoxonium salt; JP,49-17040,A given in JP,56-149402,A, JP,57-192429,A, etc.; a thio kinky thread RIUMU salt given in a U.S. Pat. No. 4,139,655 specification etc. is desirable. Moreover, iron / allene complex, an aluminum complex / photolysis silicon compound system initiator can be mentioned.

[0050] (C) As commercial elegance of the cation nature photopolymerization initiator which can be used as a component UVI-6950 and UVI-6970 (screw [-- 4- (JI (4-(2-hydroxyethyl) phenyl) SURUHONIO) - phenyl sulfide) --] [ for example, ] UVI-6974(screw [4-diphenyl SURUHONIO)-phenyl] Mixture of sulfide screw hexafluoroantimonate and diphenyl-4-thio phenoxyphenyl sulfonium hexafluoroantimonate, UVI-6990 (above) (salt of the hexafluorophosphate of UVI6974) Union Carbide, ADEKAOPUTOMA SP-151, and SP-170 (screw [-- 4- (JI (4-(2-hydroxyethyl) phenyl)

SURUHONIO] – phenyl sulfide) --) SP-150 (hexafluorophosphate of SP-170), SP-171 (above) Asahi Denka Kogyo K.K., Irgacure 261 (eta5-2, 4-cyclo pen TAJIEN-1-IRU) [(1, 2, 3, 4, 5, 6-eta )– (1-methylethyl) benzene]–iron (1+)–hexafluoro phosphate (1–) (above, Ciba-Geigy), CI-2481, CI-2624, CI-2639, CI-2064 (above) Nippon Soda Co., Ltd., CD-1010, CD-1011, CD-1012 (above) (4-(2-hydroxy tetrapod DEKANIRUOKISHI) diphenyliodonium hexafluoroantimonate) Sartomer, DTS-102, DTS-103, NAT-103, NDS-103 (– dimethyl sulfonium hexafluoroantimonate) (4-hydroxy naphthyl), TPS-102 (triphenylsulfoniumhexafluorophosphate), TPS-103 (triphenylsulfonium hexafluoroantimonate), MDS-103 (4-methoxypheny-diphenyl sulfonium hexafluoroantimonate), MPI-103 (4-methoxypheny iodonium hexafluoroantimonate), BBI-101 (screw (4-tert-buthylphenyl) iodonium tetrafluoroborate), BBI-102 (screw (4-tert-buthylphenyl) iodonium hexafluorophosphate), BBI-103 (above) (screw (4-tert-phenyl) iodonium hexafluoroantimonate) Green Chemistry, Degacure What can come to hand with tradenames, such as K126 (screw [4-(diphenyl SURUHONIO)–phenyl] sulfide screw hexafluorophosphate) (Degussa AG make), is mentioned. UVI-6970, UVI-6974, ADEKAOPUTOMA SP-170, SP-171, CD-1012, and MPI-103 can use it preferably among these. However, it is not limited to these instantiation.

[0051] the above-mentioned cation nature photopolymerization initiator is one-sort independent -- it is -- the (C) component can be constituted combining two or more sorts of things

[0052] The content rate of the (C) component in the resin constituent of this invention is usually made into 0.1 – 10 % of the weight, and is preferably made into 0.3 – 3 % of the weight still more preferably 0.2 to 5% of the weight. (C) When too little [ the content rate of a component ], the photoresist of the resin constituent obtained cannot fall and the solid configuration object which has sufficient mechanical strength cannot be molded. When presenting the optical solid molding method with the resin constituent obtained on the other hand when this content rate is excessive, there is an inclination for mechanical strengths, such as toughness, to fall, about the solid configuration object which cannot obtain suitable light-transmission nature (hardening depth), but is obtained.

in addition, the effect of this invention is not spoiled in the resin constituent of a component this invention -- components other than the above-mentioned indispensable component [(A) component – (C) component] can be made to contain in the range if needed

[0053] As such an arbitrary component, cationic polymerization nature organic compounds other than the (B) component can be first mentioned to (A) component row. The SUPIRO orthochromatic ester compound which a cationic polymerization nature compound is a compound which has the organic machine which causes polymerization reaction and crosslinking reaction under existence of an acid or a cation, for example, is a resultant of epoxy compounds other than the (B) component, an oxo run compound, an annular acetal compound, an annular lactone compound, a thiirane compound, a thiethane compound, a vinyl ether compound, an epoxy compound, and lactone, an ethylene nature unsaturated compound, a cyclic ether compound, an annular thioether compound, a vinyl compound, etc. can be Specifically, it is as follows.

[0054] (B) As epoxy compounds other than a component, it is alicyclic epoxy-compounds; 3 and 4-epoxycyclohexyl methyl, for example. - 3', 4'-epoxy cyclohexane carboxylate, A 2-(3, 4-epoxycyclohexyl -5, 5-spiro -3, 4-epoxy) cyclohexane-meta-dioxane, A screw (3, 4-epoxycyclohexyl methyl) horse mackerel peat, vinyl cyclohexene oxide, 4-vinyl epoxy cyclohexane, a screw (3, 4-epoxy-6-methyl cyclohexyl methyl) horse mackerel peat, 3, 4-epoxy-6-methyl cyclohexyl - 3', 4'- epoxy -6'-methylcyclohexane carboxylate, A methylene screw (3, 4-epoxy cyclohexane), dicyclopentadiene diepoxide, The JI (3, 4-epoxycyclohexyl methyl) ether of ethylene glycol, An ethylene screw (3, 4-epoxy cyclohexane carboxylate), Epoxidation tetrapod benzyl alcohol, the lactone denaturation 3, 4-epoxycyclohexyl methyl - 3', 4'- epoxy cyclohexane carboxylate, Lactone denaturation epoxidation tetrahydro benzyl alcohol, cyclohexene oxide, Bisphenol A diglycidyl ether, bisphenol F diglycidyl ether, Bisphenol S diglycidyl ether, hydrogenation bisphenol A diglycidyl ether, Hydrogenation bisphenol F diglycidyl ether, hydrogenation bisphenol A D diglycidyl ether, Bromination bisphenol A diglycidyl ether, bromination bisphenol F diglycidyl ether, Bromination bisphenol S diglycidyl ether, an epoxy novolak resin, 1, 4-butanediol diglycidyl ether, 1, 6-hexanediol diglycidyl ether, Glycerol triglycidyl ether, trimethylolpropane triglycidyl ether, Polyethylene glycol diglycidyl ether and polypropylene glycol diglycidyl ether; Ethylene glycol, A propylene glycol, By adding one sort or two sorts or more of alkylene oxide to aliphatic polyhydric alcohol, such as a glycerol The monoglycidyl ether of the diglycidyl ester; aliphatic higher alcohol of the poly glycidylethers; aliphatic long-chain dibasic acid of the polyether polyol obtained; A phenol, The glycidyl ester of a monoglycidyl ether; higher fatty acid of the

polyether alcohol which adds alkylene oxide to cresol, butylphenol, or these, and is obtained; Epoxidation soybean oil, An epoxy butyl stearate, an epoxy stearin acid octyl, the epoxidation linseed oil, etc. can be mentioned.

[0055] As other cationic polymerization nature organic compounds which can be used additionally For example, oxo runs, such as tetrahydrofuran, 2, and 3-dimethyl tetrahydrofuran; A trioxane, Annular acetals, such as 1, 3-dioxolane, 1 and 3, and 6-trioxane cyclooctane; A beta propiolactone, Annular lactone, such as epsilon-caprolactone; An ethylene sulfide, 1, 2-propylene sulfide, Thiiranes, such as thio epichlorohydrin; The thiethane; ethylene glycol divinyl ether, such as 3 and 3-dimethyl thiethane, The SUPIRO orthochromatic ester obtained by the reaction of a vinyl ether; epoxy compound and lactone, such as the triethylene-glycol divinyl ether and the trimethylol-propane TORIBI nil ether; A vinyl cyclohexane, Ethylene nature unsaturated compounds, such as an isobutylene and a polybutadiene; the derivative of each of these compounds etc. can be mentioned.

[0056] A polyol can be contained in order to make the resin constituent of this invention discover the photoresist of a resin constituent, the configuration stability (suppression performance of with-time deformation) of the solid configuration object obtained by optical molding, and physical-properties stability (suppression performance of with-time change of a mechanical property). The polyol used has 3-6 hydroxyl groups preferably in [ one or more ] 1 molecule. On the other hand, in using the polyol containing the hydroxyl group exceeding six pieces into 1 molecule, there is an inclination for the elongation and the toughness of the solid configuration object obtained to fall.

[0057] As this polyol, for example A trimethylol propane, a glycerol, The compound containing the hydroxyl group more than trivalent [ of a PENTAE lisle toll, a sorbitol, a sucrose, a KUODO roll, etc. ] Ethylene oxide (EO), a propylene oxide (PO), butylene oxide, The poly caprolactone polyol obtained by denaturalizing by the polyether polyol and caprolactone which are obtained by denaturalizing with cyclic ether compounds, such as a tetrahydrofuran The polyester polyol obtained by denaturalizing with the polyester which consists of dibasic acid and a diol can be mentioned. Specifically EO denaturation trimethylol propane, PO denaturation trimethylol propane, A tetrahydrofuran denaturation trimethylol propane, a caprolactone denaturation trimethylol propane, EO denaturation glycerol, PO denaturation glycerol, a tetrahydrofuran denaturation glycerol, A



caprolactone denaturation glycerol, EO denaturation pentaerythritol, PO denaturation pentaerythritol, A tetrahydrofuran denaturation pentaerythritol, a caprolactone denaturation pentaerythritol, EO denaturation sorbitol, PO denaturation sorbitol, a caprolactone denaturation sorbitol, EO denaturation sucrose, PO denaturation sucrose, EO denaturation sucrose, EO denaturation KUODORU, etc. can be illustrated. Among these, although EO denaturation trimethylol propane, PO denaturation trimethylol propane, a caprolactone denaturation trimethylol propane, PO denaturation glycerol, a caprolactone denaturation glycerol, and PO denaturation sorbitol are desirable, it is not limited to these instantiation.

[0058] As commercial elegance of the polyol which can be used, it is Sun Knicks TP-400, Sun Knicks GP-600, Sun Knicks GP-1000, Sun Knicks SP-750, Sun Knicks GP-250, Sun Knicks GP-400, and Sun Knicks GP-600 (above). 3 \*\* Chemicals, TMP-3 Glycol, PNT-4 Glycol, EDA-P -4, EDA-P -8 (above, Japanese Emulsifier), G-300, G-400, G-700, T-400, EDP-450, SP-600, SC-800 (above) Asahi Denka Kogyo K.K., TONE0301, TONE0305, TONE0310 (above) What can come to hand with tradenames, such as Union Carbide, the plaque cell 303, the plaque cell 305, and the plaque cell 308 (above, Daicel Chemical Industries, Ltd.), can be mentioned.

[0059] In the resin constituent of this invention, the ethylene nature unsaturation monomer which is a radical polymerization nature compound can be used together because of improvement in the mechanical strength of the molding object obtained, and shortening of molding time. An ethylene nature unsaturation monomer can mention the single organic-functions monomer which has an ethylene nature unsaturated bond ( $C=C$ ) in a molecule and which is a compound and has one ethylene nature unsaturated bond in 1 molecule, and the polyfunctional monomer which has two or more ethylene nature unsaturated bonds in 1 molecule.

[0060] As a single functionality monomer which has one ethylene nature unsaturated-bond machine in 1 molecule For example, an acrylamide, acryloyl morpholine (meta), 7-amino -3, 7-dimethyl octyl (meta) acrylate, An iso butoxy methyl (meta) acrylamide, isobornyl oxy-ethyl (meta) acrylate, Isobornyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, Ethyl diethylene-glycol (meta) acrylate, t-octyl (meta) acrylamide, A diacetone (meta) acrylamide, dimethylaminoethyl (meta) acrylate, Diethylaminoethyl (meta) acrylate, lauryl (meta) acrylate, Dicyclopentadiene (meta) acrylate, JISHIKURO pentenyl oxy-ethyl (meta) acrylate, JISHIKURO pentenyl (meta) acrylate, N, and N-



1-8 -- it is the integer of 1-4 preferably

these single functionality monomers -- inside, although isobornyl (meta) acrylate, lauryl (meta) acrylate, and phenoxy ethyl (meta) acrylate are desirable, it is not limited to these instantiation

[0062] As commercial elegance of these single functionality monomers For example, ARONIKKUSU M-101, M-102, M-111, M-113, M-117, M-152, TO-1210 (above) Toagosei, Inc., kaya RADD0 TC-110S, R-564, R-128H (above) Nippon Kayaku Co., Ltd., screw coat 192, screw coat 220, and screw coat 2311H.P., An available thing can be mentioned with tradenames, such as the screw coat 2000, the screw coat 2100, the screw coat 2150, screw coat 8F, and screw coat 17F (above, OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY, LTD.).

[0063] As a polyfunctional monomer which has two or more ethylene nature unsaturated-bond machines in 1 molecule For example, ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, JISHIKUROPENTENIRUJI (meta) acrylate, Triethylene glycol diacrylate, tetrapod ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Tricyclodecane diyl JIMECHI range (meta) acrylate, tris (2-hydroxyethyl) iso SHIANURETOJI (meta) acrylate, Tris(2-hydroxyethyl)isocyanurate tri(meth)acrylate, Caprolactone denaturation tris(2-hydroxyethyl)isocyanurate tri(meth)acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, EO denaturation TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, PO denaturation TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, tripropylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Neopentyl GURIKORUJI (meta) acrylate, the both-ends (meta) acrylic-acid addition product of bisphenol A diglycidyl ether, 1, 4-butane JIORUJI (meta) acrylate, 1, 6-hexane JIORUJI (meta) acrylate, Pen TAERISURITORUTORI (meta) acrylate, pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, Polyester TERUJI (meta) acrylate, polyethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, dipentaerythritol PENTA (meta) acrylate, Dipentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, caprolactone denaturation dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, Caprolactone denaturation dipentaerythritol PENTA (meta) acrylate, Ditrimehtylol propane tetrapod (meta) acrylate, EO denaturation bisphenol A di(meth)acrylate, PO denaturation bisphenol A di(meth)acrylate, EO denaturation hydrogenation bisphenol A di(meth)acrylate, PO denaturation hydrogenation bisphenol A di(meth)acrylate, EO denaturation bisphenol F di(meth)acrylate, being able to illustrate the acrylate (meta) of phenol novolak poly glycidyl ether etc., these are one-sort independent -- it is -- it can use combining two or more sorts

[0064] these polyfunctional monomers -- inside and TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate -- EO denaturation TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, PO denaturation TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, Pen TAERISURITORUTORI (meta) acrylate, pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, Dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, dipentaerythritol PENTA (meta) acrylate, Dipentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, caprolactone denaturation dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, Although caprolactone denaturation dipentaerythritol PENTA (meta) acrylate and ditrimethylol propane tetrapod (meta) acrylate are desirable, it is not limited to these instantiation.

[0065] As commercial elegance of these polyfunctional monomers For example, SA1002 (above, Mitsubishi Chemical, Inc.), screw coat 195, screw coat 230, screw coat 260, screw coat 215, screw coat 310, and screw coat 214H.P., The screw coat 295, the screw coat 300, the screw coat 360, the screw coat GPT The screw coat 400, the screw coat 700, the screw coat 540, the screw coat 3000, the screw coat 3700 (above) OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY, LTD., kaya RADD0 R-526, HDDA, NPGDA, TPGDA, MANDA, R-551, R-712, R-604, R-684, PET-30, GPO-303, TMPTA, THE-330, DPHA, DPHA-2H, DPHA-2C, DPHA-2I, D-310, D-330, DPCA-20, DPCA-30, DPCA-60, DPCA-120, DN-0075, DN-2475, T-1420, T-2020, T-2040, TPA-320, TPA-330, RP-1040, RP-2040, R-011, R-300, R-205 (above, Nippon Kayaku Co., Ltd.), ARONIKKUSU M-210, M-220, M-233, M-240, M-215, M-305, M-309, M-310, M-315, M-325, M-400, M-6200, M-6400 (above) Toagosei, Inc., light acrylate BP-4EA, BP-4PA, BP-2EA, BP-2PA, DCP-A (above, Kyoeisha Fatty chemistry Industry), New frontier BPE-4, TEICA, BR-42M, GX-8345 (above) Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd., ASF-400 (above, Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), The thing of acquisition can be mentioned with tradenames, such as RIPOKISHI SP-1506, SP-1507, SP-1509, VR-77, SP-4010, SP-4060 (above, Showa High Polymer Co., Ltd.), and NK ester A-BPE -4 (above, New Nakamura Chemical industry).

[0066] The TORI (meta) acrylate compound illustrated above as this polyfunctional monomer, A tetrapod (meta) acrylate compound, a PENTA (meta) acrylate compound, A hexa (meta) acrylate compound is desirable. among these TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, EO denaturation TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, Although dipentaerythritol PENTA (meta) acrylate and especially ditrimethylol propane tetrapod (meta) acrylate are desirable, it is not limited to these instantiation.

[0067] When blending an ethylene nature unsaturation monomer with a resin constituent, in order to make the radical polymerization reaction start, a radical nature photopolymerization initiator is also usually added. By receiving energy lines, such as light, it decomposes, and by the free radical to generate, a radical nature photopolymerization initiator is a compound which makes the radical polymerization reaction of an ethylene nature unsaturation monomer start, and the usual radical nature photopolymerization initiator can be used for it.

[0068] The usual radical nature photopolymerization initiator can be used as a radical nature photopolymerization initiator. For example, an acetophenone, an acetophenone benzyl ketal, anthraquinone, 1-(4-isopropyl phenyl)-2-hydroxy-isobutane-1-ON, A carbazole, xanthone, 4-chlorobenzo phenon, 4, and 4'-diamino benzophenone, 1 and 1-dimethoxydeoxybenzoin, 3, and 3'-dimethyl-4-methoxybenzophenone, A thioxan ton system compound, 2-methyl-1-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholinopropane-2-ON, 2-benzyl-2-dimethylamino -1 -(4-morpholino phenyl)- Butane-1-ON, A triphenylamine, 2 and 4, 6-trimethyl benzoyl diphenylphosphine oxide, Screw (2, 6-dimethoxybenzoyl) - 2, 4, and 4-tree methyl BENCHIRU phosphine oxide, A benzyl dimethyl ketal, a 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone,

---

Since it became timeout time, translation result display processing is stopped.

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

EXAMPLE

---

[Example] Hereafter, although the example of this invention is explained, this invention is not limited to these examples. combination prescription shown in the <example 1> table 1 -- following -- as the (A) component (1 and 4-screw [(3-ethyl-3-OKISETA nil methoxy )methyl] benzene -- 90 weight sections --) (B) EPOLEAD PB3600 which is the epoxy denaturation polybutadiene which is a component 9 weight sections, (C) The transparent liquefied constituent was obtained by teaching as a component the UVI-6974 (passage above-mentioned [ made in Union Carbide and the content ]) 1 weight section, in a churning container, and agitating at 60 degrees C for 1 hour.

According to combination prescription shown in the <examples 2-5> table 1, the transparent liquefied resin constituent was obtained like the example 1 (A) - (C) component and except in addition to this having chosen the component from the case's as a combination component.

[0081] According to combination prescription shown in the <examples 1-4 of comparison> table 1, the transparent liquefied resin constituent (resin constituent for comparison) was obtained like the example 1 except having chosen the component of a display as a combination component. Each resin constituent has the following features.

An Example of Comparison 1:(B) component is not included.

It is 3 and 4-epoxycyclohexyl methyl instead of an Example of Comparison 2:(A) component. - 3' and 4'-epoxy cyclohexane carboxylate are included.

An Example of Comparison 3:(B) component is not included.

The example 4 of comparison: They are epoxy / acrylic monomer hybrid type photoresist constituent.

2 and 6-JI t-butyl-4-methyl phenol 3g was taught to the reaction container equipped with the <example 5 of comparison> urethane

- acrylate type photoresist constituent urethane acrylate composition agitator as isophorone diisocyanate 3311g, 10g of dibutyltin dilaurate, and a polymerization inhibitor. Next, hydroxyethyl acrylate 1730g was added, controlling temperature at 20 degrees C or less. It added maintaining at 40 to 50 degree C temperature polyester diol "P-1010" (Kuraray Make) 7458g of the number average molecular weight 1000 which consists of 3-methyl-1,5-pentanediol and an adipic acid, after continuing churning at further ten to 20 degree C for 1 hour, after addition and. Subsequently, after continuing churning at 50-60 degrees C for 5 hours, the reaction was terminated and number average molecular weight obtained the urethane acrylate [U-1] of about 1680.

[0082] the reaction container equipped with the manufacture agitator of a liquefied resin constituent -- churning mixture of the 1-hydroxy phenyl-ketone 7 weight section was carried out [ urethane acrylate [U-1] ] for tricyclodecane diyl dimethylene diacrylate at 50-60 degrees C as 36 weight sections and a reaction diluent as 18 weight sections, the isobornyl acrylate 23 weight section, the bitter taste roil morpholine 16 weight section, and an optical initiator, and the transparence liquefied resin constituent was obtained

[0083]

[Table 1]

	実 施 例					比 較 例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
(A)成分 1,4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニ ルメトキシ)メチル]ベンゼン	90	75	70	63	58	99		75		
(B)成分 エポキシ変性ポリブタジエン (エポリード PB3600)	9	24	9	21	18		24			
(C)成分 UVI-6974	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
3,4-エポキシシクロヘキシルメチル- 3',4'-エポキシシクロヘキサンカル ボキシレート			20				75	24	49	
1,4-ブタジオールジグリシジルエーテ ル									21	
カプロラクトン変性トリメチロールブ ロパン					8				14	
トリメチロールプロバントリアクリレ ート				14	14				14	
1-ヒドロキシフェニルケトン				1	1				1	7
ウレタンアクリレート (U-1)										36
トリクロデカンジイルジメチレンジア クリレート										18
イソボルニルアクリレート										23
アクリロイルエチルホリン										16

[0084] About each of the photoresist constituent obtained by the <evaluation of resin constituent> examples 1-5, and the examples 1-5 of comparison, the hardenability of resin liquid, the toughness of a hardening film, and the molding nature of a solid configuration object were evaluated according to the following evaluation method. A result is shown in Table 2.

[Hardenability of resin liquid] The hardenability of resin liquid is the grade (the degree of hardening) of the polymerization reaction of a resin constituent to the exposure of light, and crosslinking reaction, and the degree of hardening affects the dynamics physical properties of a hardened material, for example, Young's modulus, a bending elastic modulus, etc. That is, that a photoresist is good means that the dynamics physical properties of the hardened material obtained do not change even if the irradiation quantity of light changes. In this invention, it carried out by measuring the Young's modulus of the hardening resin film produced under a different exposure in evaluation of the hardenability of resin liquid.

(1) Production of a test piece : using the applicator, by applying a resin constituent on a glass plate, thickness formed the application film which is 200 micrometers, irradiated ultraviolet rays on the front face of the application film concerned using the conveyer hardening equipment (; made from Eye Graphics UB0311- 00 type) which equipped the metal halide lamp, and produced the hardening resin film. The exposure of ultraviolet rays is 100 mJ/cm<sup>2</sup>. Or 500 mJ/cm<sup>2</sup> It carried out. From putting the produced hardening resin film for 1 hour into the air conditioned room of the temperature of 23 degrees C, and 50% of relative humidity, the test piece was prepared and measurement was presented.

(2) Young's modulus measurement : Young's modulus was measured on the conditions of speed-of-testing 1 mm/min and 25mm of distance between the marked lines about the test piece produced by each exposure within the air conditioned room of the temperature of 23 degrees C, and 50% of relative humidity. The tension tester (the Shimadzu Corp. make, AUTOGRAPH AGS-1KND) performed measurement.

[0085] [Toughness of a hardening film] The toughness of a hardened material expresses the difficulty of breaking by the stress given from the outside, and elongation after fracture has it as the index. In this invention, evaluation of the toughness of a hardening film was



performed by measuring the elongation after fracture of a hardening resin film.

(1) Using the creation applicator of a test piece, by applying a resin constituent on a glass plate, before thickness formed the application film which is 200 micrometers, irradiated ultraviolet rays on the front face of the application film concerned using the conveyer hardening equipment which equipped the metal halide lamp (exposure 500 mJ/cm<sup>2</sup>) and hardened completely, irradiation was stopped. In this way, the semi-hardening resin film was produced. Subsequently, the semi-hardening resin film was exfoliated from the glass plate, and it put on the release paper, and with the field which irradiated ultraviolet rays first, the ultraviolet rays from the field of an opposite side were irradiated (exposure 500 mJ/cm<sup>2</sup>), and the hardening resin film was produced.

[0086] By putting the created hardening resin film for 24 hours into the air conditioned room of the temperature of 23 degrees C, and 50% of relative humidity, the test piece was created and measurement was presented.

(2) Elongation after fracture was measured with the aforementioned tension tester on the conditions of speed-of-testing 50 mm/min and 25mm of distance between the marked lines within the air conditioned room of the elongation-after-fracture measurement temperature of 23 degrees C, and 50% of relative humidity.

[Molding nature of a solid configuration object] Evaluation of the molding nature of a solid configuration object was performed by measuring the time which the dimensional accuracy of the solid configuration object molded from each resin liquid and molding took.

(1) Molding of a solid configuration object : according to the following molding conditions, the H type solid configuration object shown in drawing 1 with front view was molded using each of the resin constituent prepared by examples 1-5 and the examples 1-5 of comparison with optical molding equipment (tradename solid creator SCS-1000HD, Sony Corp. make). Both beams with the target size of this configuration object level on two pillars which constitute H consist [ a cross section ] of a prism which is one-side the square which is 6.4mm, and the length of a pillar is [ the length of a beam ] 88.8mm in 44.5mm. Other target sizes are as illustration.

[0087] The molded solid configuration object carried out state adjustment by putting for 24 hours into the air conditioned room of the temperature of 23 degrees C, and 50% of relative humidity.

In each resin constituent laser beam on-the-strength: in a <molding

condition (i) > oil level -- 10mW (ii) scan speed: -- In obtained H type solid configuration object thickness [ of the hardening resin layer from which the hardening depth is set to 0.15mm and which carries out proper scan speed (iii) formation ]: -- number-of-times of 0.1mm(iv) laminating: -- measurement [ of the dimensional accuracy of 445 times solid / (2) / configuration object ]: -- The actual width of face A, B, and C of the solid configuration object in each position of a, b, and c of drawing 1 was measured to 0.01mm using measurable slide calipers, and the dimensional accuracy of a solid configuration object was evaluated from the difference of the dimension a for which it asked by the following formula (I) and (II), and B, and the difference of sizes C and B.

[0088]

Variation-of-tolerance [ of AB ] = (A-B) (I)

Variation-of-tolerance [ of CB ] = (C-B) (II)

(3) In the molding time-measurement above-mentioned light molding equipment, the time taken to mold H type solid configuration object of drawing 1 was measured.

[0089]

[Table 2]

		実施例					比較例				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
[樹脂液の硬化性] 硬化フィルムの ヤング率 (kg/mm <sup>2</sup> )	照射量 (mJ/cm <sup>2</sup> )										
	100	112	115	134	113	106	17	25	134	60	104
	500	115	119	137	116	107	42	63	137	132	104
[硬化フィルムの靱性] 硬化フィルムの破断伸び(%)		17	18	17	19	18	5	13	7	6	30
[立体形状物の造 形性] 立体形状物 の寸法精度(mm)	ABの寸法差	-0.10	-0.09	-0.09	-0.10	-0.09	-	-0.09	-0.15	-0.07	-0.3
	CBの寸法差	0.07	0.08	0.08	0.09	0.08	-	0.11	0.24	0.10	0.6
造形時間(時間)		8.1	8.5	9.0	8.5	8.5	造形不可*	35	8.5	22	7.2

\*: 造形物のグリーン強度が低く、造形物が得られなかった。

the hardenability of the resin liquid by the resin constituent applied to the -- examples 1-5 so that clearly from the result of Table 2 -- 100,500 mJ/cm<sup>2</sup> -- even if hardened by which exposure, there was little change of the Young's modulus of the hardening film, and it was excellent in hardenability Moreover, high mechanical strength for 2 or more [ 100kg //mm ] and an optical solid molding use with the sufficient Young's modulus of the hardening film was obtained. On the

BEST AVAILABLE COPY

other hand, in the example 1 of comparison which does not contain the (B) component, the Young's modulus of a hardening film was small and sufficient hardenability for an optical solid molding use and the mechanical strength were not obtained. Moreover, in the example 2 of comparison which does not contain (A), the Young's modulus of a hardening film was small like the example 1 of comparison, and sufficient hardenability for an optical solid molding use and the mechanical strength were not obtained. In the example 4 of comparison which are epoxy / acrylic monomer hybrid type photoresist constituent, hardenability for an optical solid molding use with it was not acquired. [ low Young's modulus and ] [ sufficient in a low exposure ]

- Toughness for 17 - 19% and an optical solid molding use with the toughness of the hardening film by the resin constituent concerning examples 1-5 sufficient by elongation after fracture was acquired. On the other hand, in the example 1 of comparison, when elongation after fracture did not use 7% and the (B) component in the example 3 of comparison 5%, sufficient toughness for an optical solid molding use was not acquired. Moreover, toughness sufficient in the example 4 of comparison for 6% and an optical solid molding use was not acquired.

- In the result which molded an example, the example of comparison, and each photoresist constituent for optical solid molding, the time which examples 1-5 and the example 5 of comparison which is an urethane acrylate type photoresist constituent take molding the solid configuration object of drawing 1 was 10 or less hours. On the other hand, in the example 1 of comparison, intensity of the resin hardened by the laser radiation generally called green strength was not able to mold the target solid configuration object low. Moreover, it required for molding in the examples 2 and 4 of comparison for 20 hours or more.

- Although the molding object variation of tolerance excelled [ object ] in examples 1-5 and the examples 2 and 4 of comparison small was obtained in respect of the dimensional accuracy, by the molding object of the examples 3 and 5 of comparison, variation of tolerance was large and sufficient dimensional accuracy for an optical molding use was not obtained.

[Translation done.]

BEST AVAILABLE COPY